

**Die Sedimentation von Paraffinkristallen  
in Dieselkraftstoff:  
Wege zur stabilen Dispersion**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von  
**Klaus Redlich**  
aus Mannheim

2003

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades ‚Dr. rer. nat.‘

Antrag auf Zulassung der Arbeit:	16.06.2003
Annahme der Dissertation:	24.10.2003
Wissenschaftliches Kolloquium:	12.12.2003

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. P. Strohmriegl (Vorsitzender)  
Prof. Dr. H. Hoffmann (Erstgutachter)  
Prof. Dr. H.-W. Schmidt (Zweitgutachter)  
Prof. Dr. R. Kempe  
Prof. Dr. C. Unverzagt

## Dank

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Februar 1998 bis Juli 2002 unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hoffmann am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth durchgeführt.

Herrn Prof. Hoffmann danke ich für die Überlassung dieses interessanten anwendungsorientierten Themas. Darüberhinaus möchte ich ihm für die Möglichkeit danken, meinen kolloidchemischen Horizont durch zahlreiche Diskussionen und den Besuch einiger internationaler Fachtagungen zu erweitern.

Die Problemstellung dieser Arbeit wurde durch Herrn Dr. M. Krull von der Clariant GmbH, Oberhausen an den Lehrstuhl herangetragen. Ohne seine Impulse aus Sicht des anwendungsorientiert arbeitenden Wissenschaftlers wären die Ziele dieses Projekts kaum erreichbar gewesen. An dieser Stelle sei ihm vor allem dafür gedankt, dass trotz aller Zielvorgaben der industriellen Praxis ausreichend Freiraum für die Ideen der Hochschulforschung blieb.

Einigen Kollegen anderer Disziplinen an der Universität Bayreuth bin ich zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Sie stellten ihr Fachwissen und vor allem ihre Messmethoden in den Dienst meiner Untersuchungen. Ohne ihre bereitwillige und engagierte Hilfe wären viele Erkenntnisse dieser Arbeit verborgen geblieben. Namentlich seien hier Ingrid Otto und Clarissa Abetz genannt, die für die Licht- und die Rasterelektronenmikroskopie zur Verfügung standen. Michael Radke vom Lehrstuhl für Hydrologie führte freundlicherweise die GC-MS-Experimente durch. Am Lehrstuhl für Kristallographie habe ich in Markus Wunschel einen Kollegen gefunden, der mir mit Rat und Tat bei der Röntgenbeugung zur Seite stand.

Ferner möchte ich mich bei den vielen Kollegen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für die jederzeit entspannte Arbeitsatmosphäre und die angenehme Zusammenarbeit bedanken. In diesem Zusammenhang sei auch Dr. Häfner vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie II erwähnt, der mir vor allem in der ersten Phase der Promotion in zahlreichen Diskussionen die Grundlagen und Vorteile der Unix-Welt nähergebracht und damit meine tägliche Arbeit in vielen Punkten erleichtert hat.

Ein großer Dank gebührt auch den vielen Freunden und Bekannten in meinem privaten Umfeld, allen voran meinen Eltern und meiner langjährigen Lebensgefährtin Constance, die mich vorwiegend mit moralischer Unterstützung durch schwierige Phasen begleitet haben.



*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:  
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,  
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,  
wieder wegzuwerfen.*

Albert Einstein (1879–1955)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Kälteeigenschaften von Dieseldkraftstoffen . . . . .	5
2.2	Verbesserung der Kälteeigenschaften . . . . .	11
2.2.1	Historische Maßnahmen . . . . .	11
2.2.2	Die Kristallstruktur von n-Alkanen . . . . .	12
2.2.3	Beeinflussung der Kristallmorphologie durch Additive . . . . .	16
2.3	Theorie der Sedimentation . . . . .	22
2.3.1	Kugelförmige Teilchen . . . . .	22
2.3.2	Unregelmäßige Teilchen . . . . .	23
2.3.3	Reale Suspensionen . . . . .	24
2.3.4	Brown'sche Bewegung . . . . .	30
2.3.5	Packungsdichte statistischer Sedimente . . . . .	36
2.4	Maßnahmen zur Stabilisierung einer Dispersion . . . . .	39
2.4.1	Kontrolle der Teilchengröße . . . . .	39
2.4.2	Gelierung des Dispersionsmittels . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>51</b>
3.1	Chemikalien . . . . .	51
3.1.1	Dieselöle . . . . .	51
3.1.2	Fließverbesserer . . . . .	51
3.1.3	Kommerzielle Paraffindispersgatore	52
3.1.4	Substanzen zur Kontrolle der Kristallgröße . . . . .	53
3.1.5	Gelierungsmittel . . . . .	53
3.1.6	Probenpräparation . . . . .	55
3.2	Untersuchungsmethoden . . . . .	56
3.2.1	Sedimentation . . . . .	56
3.2.2	Rheologie . . . . .	58
3.2.3	Wärmeflusskalorimetrie . . . . .	64

3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	66
3.2.5	Lichtmikroskopie . . . . .	68
3.2.6	Röntgenbeugung . . . . .	68
3.2.7	GC-MS . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Einfluss von Fließverbesserern auf die Paraffinkristallisation</b>	<b>71</b>
4.1	Additivfreies Dieselöl . . . . .	71
4.2	Einfluss des Fließverbesserers . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Gelierung der Ölphase</b>	<b>99</b>
5.1	Niedermolekulare Geliermittel . . . . .	99
5.1.1	12-Hydroxystearinsäure . . . . .	100
5.1.2	Cetylpalmitat . . . . .	107
5.1.3	Millad 3988 . . . . .	112
5.2	Gelierung durch Blockcopolymere . . . . .	113
5.2.1	Kraton G1650 . . . . .	113
5.2.2	Kraton G1702 . . . . .	121
5.2.3	Kraton G1726 . . . . .	122
5.3	Beurteilung der Geliermittel . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Kontrolle der Kristallgröße</b>	<b>127</b>
6.1	Niedermolekulare Additive . . . . .	127
6.1.1	Diocadecylamin . . . . .	132
6.1.2	Dihexadecylamin . . . . .	141
6.1.3	Diocadecylamin + Isotridekansaure . . . . .	142
6.1.4	Diocadecylamin + TPBTE . . . . .	146
6.1.5	PD3 . . . . .	148
6.1.6	Diocadecylamin + Phthalsaureanhydrid . . . . .	154
6.2	Kontrolle der Kristallgröße mit Copolymeren . . . . .	156
6.2.1	PD1 . . . . .	156
6.2.2	PD2 . . . . .	164
6.3	Beurteilung der Additive zur Kontrolle der TeilchengroÙe . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Diskussion</b>	<b>177</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung – Summary</b>	<b>187</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	187
8.2	Summary . . . . .	189
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>191</b>



# Abkürzungen

$A_T$	Teilchenoberfläche
CP	Trübungspunkt, engl. Cloud Point
DHA	Dihexadecylamin
DOA	Diocadecylamin
FV	Fließverbesserer
$G'$	elastischer Modul
$G''$	Verlustmodul
$\Delta H_L$	Lösungsenthalpie
HSA	12-Hydroxystearinsäure
PD	Paraffindispersgator
PP	Stockpunkt, engl. Pour Point
$T_m$	Schmelztemperatur
TPBTE	Tetrapropenyl-bernsteinsäure-talkfettalkylester
$V_T$	Teilchenvolumen
c	Konzentration
h	Stunden
n	Anzahl der C-Atome in Paraffinen, Kettenlänge
$\bar{n}$	mittlere Kettenlänge der Paraffine
$p_{21}$	Schubspannung
$p_{21}^0$	Fließgrenze
$v_S$	Sedimentationsgeschwindigkeit
$x$	Molenbruch
$x_{Kr}$	Gewichtsbruch der Kristalle
$\dot{\gamma}$	Deformationsgeschwindigkeit, Scherrate
$\eta$	(Newton'sche) Viskosität
$\eta_{app}$	scheinbare Viskosität
$\eta_r$	relative Viskosität
$\eta^*$	komplexe Viskosität
$\phi$	Volumenbruch der Kristalle
$\phi_{eff}$	effektiver Volumenbruch der Kristalle
$\phi_{max}$	Volumenbruch bei dichter Teilchenpackung
$\phi_S$	Volumenbruch der Kristalle im Sediment, Packungsdichte
$\phi_{Sed}$	Anteil des Sediments am Gesamtvolumen
$\psi$	Kugelparameter, Spherizität
$\omega$	Anregungsfrequenz bei oszillierender Deformation



# Kapitel 1

## Einleitung

In vielen Gebieten der nördlichen Hemisphäre können während der Wintermonate, in den Polargebieten sogar das ganze Jahr über, Kälteperioden mit strengem Frost auftreten. Betroffen sind vor allem Länder nördlich des 50. Breitengrades, in denen kontinentales Klima vorherrscht, wie z. B. Alaska, Kanada, Skandinavien und Sibirien. Aber auch in Mitteleuropa werden bei extremen Wetterlagen Temperaturen unter  $-20^{\circ}\text{C}$  gemessen.

Diese tiefen Temperaturen bereiten in allen Situationen Probleme, in denen paraffinhaltige Erdöl-Mitteldestillate wie Heizöl oder Dieselöl beteiligt sind. Die Mitteldestillate finden ihre Anwendung fast ausschließlich als fossiler Brennstoff zur Energiegewinnung in Verbrennungsaggregaten. Die anwendungstechnischen Probleme, die bei tiefen Temperaturen auftreten, betreffen den gesamten ‚Lebenszyklus‘ des Öls von der Förderung des Rohöls über die Behandlung in der Raffinerie bis zur Verbrennung. Konkret seien hier die Lagerung, der Transport in Leitungen und die Behandlung im Vorfeld der Verbrennung genannt.

Ursache für diese Probleme ist die Tendenz der enthaltenen Paraffine, bei tiefen Temperaturen zu kristallisieren. Im Fall additivfreier Dieselöle entstehen plättchenförmige Kristalle, die sich in ihrer Beweglichkeit gegenseitig so stark behindern können, dass man eine landläufig als ‚Versulzen‘ bekannte Gelierung des Kraftstoffs beobachtet.

Trotz intensiver Bemühungen vor allem seitens der erdölverarbeitenden Industrie sind die Probleme auch nach 40 Jahren Forschung noch nicht vollständig gelöst, sodass z. B. Dieselfahrzeuge noch immer bei extremer Kälte ihren Dienst versagen können. Der offenbar naheliegendste und deshalb erste Lösungsansatz war bis zum Ende der sechziger Jahre die Entfernung der Paraffine. Alternativ hat man leichtere Erdölfraktionen wie Benzin oder Petroleum beigemischt, um die Löslichkeit der Paraffine zu erhöhen. Seit Beginn der siebziger Jahre sind Additive – sogenannte Fließverbesserer – auf dem Markt, die in den Kristallisationsprozess der Paraffine eingreifen und je nach Additivkonzentration nadelförmige oder kompakte Teilchen entstehen lassen. Diese

Kristalle, die sich nun in ihrer Bewegung nicht mehr gegenseitig behindern, neigen jedoch zur Sedimentation. Durch diesen ebenfalls unerwünschten Effekt hat sich die Aufgabenstellung für die Forschung lediglich etwas verlagert. Die Bemühungen gelten seitdem der Suche nach Wirkstoffen, die die Größe der Paraffinkristalle noch stärker limitieren können und als Paraffindispersatoren vermarktet werden. Trotz einzelner Erfolge gelingt es bis heute nicht zuverlässig, die Suspensionen dauerhaft zu stabilisieren. Genausowenig ist die Wirkungsweise dieser Dispersatoren auf molekularer Ebene im Detail verstanden. Ohne detaillierte Kenntnisse über die strukturellen Anforderungen an einen Paraffindispersator ist jedoch eine systematische Weiterentwicklung und Verbesserung nicht denkbar.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Wirkungsweise einiger kommerziell eingesetzter Fließverbesserer und Dispersatoren. Dadurch soll ein Beitrag zum tieferen Verständnis der molekularen Wirkungsmechanismen dieser Additive geleistet werden. Darüberhinaus werden neue Strategien und Lösungsansätze entwickelt und auf ihre praktische Anwendbarkeit hin untersucht. Das Ziel aller Forschungsaktivitäten ist die individuelle Anpassung der Kälteeigenschaften eines Dieselmotorkraftstoffs an die jeweiligen klimatischen Gegebenheiten.

Nach einer kurzen Übersicht über die historische Entwicklung auf diesem Gebiet und die konkrete Problemstellung dieser Arbeit (Kap. 2) werden zunächst die untersuchten Substanzen im einzelnen vorgestellt. Anschließend werden die Grundlagen, vor allem aber die Besonderheiten der Untersuchungsmethoden beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen und für das Verständnis von Bedeutung sind (Kap. 3). Der experimentelle Teil beschäftigt sich zunächst mit dem Einfluss eines Fließverbesserers auf die Paraffinkristallisation und zeigt den Informationsgehalt einiger experimenteller Methoden (Kap. 4).

Die Theorie von Sedimentationsprozessen erlaubt grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur Stabilisierung einer Suspension, die beide unabhängig voneinander verfolgt werden. Diejenige Methode, die vermeintlich leichter in die Praxis umzusetzen ist, die Gelierung der Ölphase, wird anhand einiger Beispiele in Kap. 5 vorgestellt und liefert schließlich ein praxistaugliches System, welches sich sehr flexibel auf die äußeren Bedingungen einstellen lässt. Im darauffolgenden Abschnitt wird gezeigt, inwieweit der zweite Lösungsansatz, die Kontrolle der Kristallgröße, in die Praxis umgesetzt werden kann und welche Additive dafür geeignet sind (Kap. 6). Grundsätzlich können für beide Dispersiermethoden sowohl niedermolekulare Substanzen als auch Polymere eingesetzt werden. In der Hoffnung auf eine verbesserte Dispersierung werden kommerziellen Dispersatoren häufig zusätzliche Polymere beigemischt. Bislang fehlen jedoch gesicherte Erkenntnisse über den Wirkungsmechanismus dieser

Komponenten. Deshalb wird abschließend untersucht, ob derartige Zusätze die Sedimentation der Paraffinkristalle signifikant und in gewünschter Weise beeinflussen. In der abschließenden Diskussion (Kap. 7) werden die beiden Dispergiermethoden anhand der untersuchten Systeme einander gegenübergestellt und beurteilt. Dabei steht die Frage im Mittelpunkt, ob der Gelierung oder der Kontrolle der Teilchengröße aus anwendungstechnischer Sicht das größere Potenzial zuzuschreiben ist.



# Kapitel 2

## Theorie

### 2.1 Kälteeigenschaften von Dieselkraftstoffen

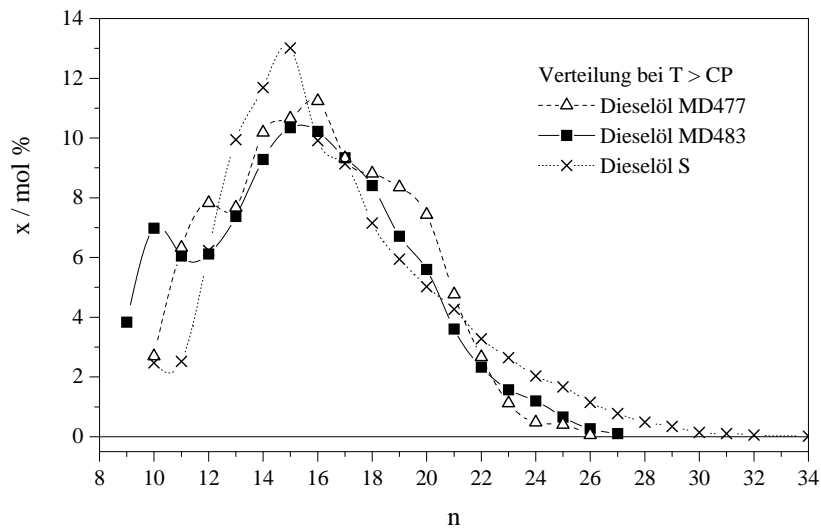
Dieselöl wird industriell in großem Maßstab durch Destillation von Erdöl gewonnen [1]. Aufgrund seines Siedebereichs von 160–380 °C zählt es zusammen mit Petroleum, Kerosin und Heizöl zu den Mitteldestillaten [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. Das Destillationsprodukt ist eine niedrigviskose, klare Flüssigkeit von mehr oder minder intensiver gelber Farbe. Aufgrund des relativ breiten Siedebereichs setzt sich Dieselöl aus über 400 chemischen Substanzen zusammen [10]. Die Anteile der einzelnen Komponenten hängen im wesentlichen von der geographischen Herkunft des Rohöls sowie von den Bedingungen der Destillation ab [7, 8, 11, 12]. Im Mittel entfallen ca. 75 Gew.% auf gesättigte Kohlenwasserstoffe, der Rest auf Aromaten. Tab. 2.1 zeigt die Anteile der verschiedenen Substanzklassen, wie sie typischerweise in einem handelsüblichen Dieselöl vorkommen.

Tab. 2.1: Typische Zusammensetzung eines Dieselöls gemäß Ref. [6]

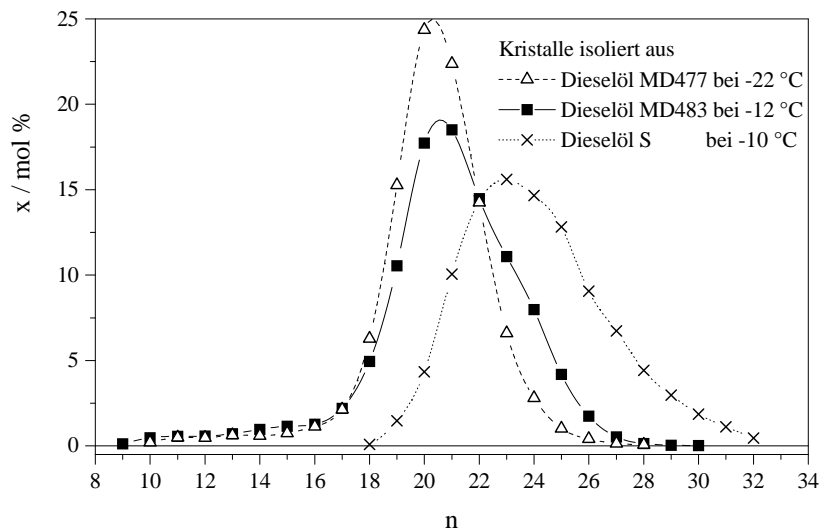
Substanzklasse	Anteil / Gew.%
<b>gesättigte Kohlenwasserstoffe</b>	
aliphatisch	26
monozyklisch	26
dizyklisch	25
<b>Aromaten</b>	
monozyklisch	18
dizyklisch	4
polyzyklisch	1

Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen findet man überwiegend n-Alkane  $C_nH_{2n+2}$ , in der Folge auch als Paraffine bezeichnet. Ihr Anteil kann in manchen

Ölen bis zu 30 Gew.% betragen [13, 14, 1]. Öle aus China oder Australien z. B. haben im allgemeinen einen höheren Paraffingehalt als Öle aus dem mittleren Osten [3, 4]. Die Kettenlängenverteilung der Paraffine erstreckt sich typischerweise über einen Bereich von 10–30 C-Atomen mit einem Verteilungsmaximum bei Penta- oder Hexadekan [15, 1, 16]. Abb. 2.1 a zeigt exemplarisch typische Kettenlängenverteilungen.



(a) Dieselöl bei Raumtemperatur



(b) Paraffinkristalle

Abb. 2.1: Kettenlängenverteilung von n-Alkanen (a) in handelsüblichen Dieselölen und (b) in daraus isolierten Paraffinkristallen; alle Verteilungskurven sind normiert; Datenquelle: MD477 und MD483 [17], Diesel S [10]



Unter allen Komponenten neigen die langkettigen, unverzweigten n-Alkane am stärksten zur Kristallisation [1, 18, 19]. Die Kristallisation der Paraffine in Dieselöl ist das grundlegende Phänomen der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grund ist es naheliegend, dieses komplexe Gemisch chemischer Substanzen als Lösung von Paraffinen verschiedener Kettenlänge in einem organischen Lösungsmittel zu betrachten [1, 16].

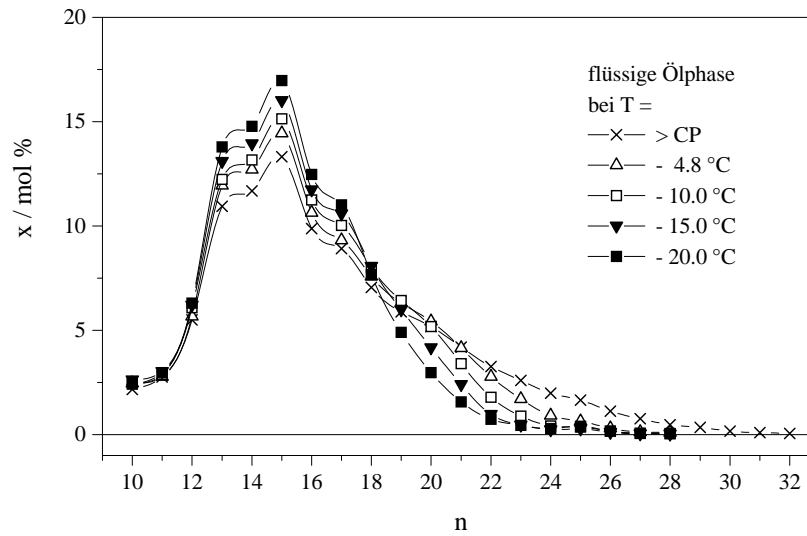
Den Grundlagen der Thermodynamik entsprechend nimmt die Löslichkeit der Paraffine beim Abkühlen der Lösung ab. Bei einer bestimmten Temperatur, der Sättigungstemperatur, entspricht die Paraffinkonzentration eines Dieselöls der Konzentration einer gesättigten Lösung. Weitere Abkühlung führt zur Übersättigung, ein thermodynamisch instabiler Zustand, auf den das System mit der Kristallisation des gelösten Stoffes reagiert. Die Kristallisation der Paraffine ist mit einer sichtbaren Trübung des Öls verbunden [6, 16, 19, 20, 21, 13, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Die Temperatur, bei der die Paraffinkristallisation einsetzt, nennt man deshalb den Trübungspunkt. Im Sprachgebrauch hat sich inzwischen die englische Bezeichnung *Cloud point* (CP) durchgesetzt [3, 5, 6, 13, 28, 22, 16, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. Die Lage des CP auf der Temperaturskala hängt im Wesentlichen von der Kettenlängenverteilung der gelösten Paraffine, genauer gesagt von der Menge und dem Molekulargewicht der längsten Kette ab [20, 16, 21, 31, 32, 33, 34, 35, 36]; die Zusammensetzung des Lösungsmittels hat nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf den CP [37, 38]. Die Löslichkeit der Paraffine nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab [31, 39, 38]. Der CP lässt sich deshalb durch die Bedingungen der Destillation steuern. Je höher das Siedeende des Destillats liegt, desto höher ist der Anteil langkettiger Paraffine und desto höher ist das Molekulargewicht der längsten Kette. Folgerichtig bedingt ein hohes Siedeende einen hohen CP [2, 30, 40]. Bei den meisten handelsüblichen Dieselölen liegt der CP zwischen 0 und  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Grundsätzlich können n-Alkane Mischkristalle bilden, sofern der Unterschied der Kettenlängen nicht allzu groß ist. Wie die Kettenlängenverteilung in Dieselöl zeigt, gibt es zu jedem beliebigen Paraffin mindestens einen direkten kürzer- oder länger-kettigen Nachbar. Folglich bilden sich unterhalb des CP Mischkristalle, die neben geringen Mengen an Isoparaffinen [41, 42] zu über 95 % aus n-Alkanen verschiedener Kettenlängen bestehen [4, 28, 18, 31, 37, 43, 44, 45, 46, 47]. Die Analyse der Kettenlängen von isolierten Kristallen liefert dementsprechend ebenso eine Verteilung, die sich typischerweise über einen Bereich von 15–30 C-Atomen erstreckt und somit verglichen mit der Verteilung des ursprünglichen Öls enger ist [18, 15, 42, 48, 16, 47]. Während die längsten Ketten praktisch quantitativ kristallisiert sind, bleiben die kurzen überwiegend in Lösung [24, 10, 31, 36, 49]. Dies geht einher mit der deutlich größeren Löslichkeit der kurzkettigen n-Alkane. In Abb. 2.1 b sind Kettenlängenverteilungen

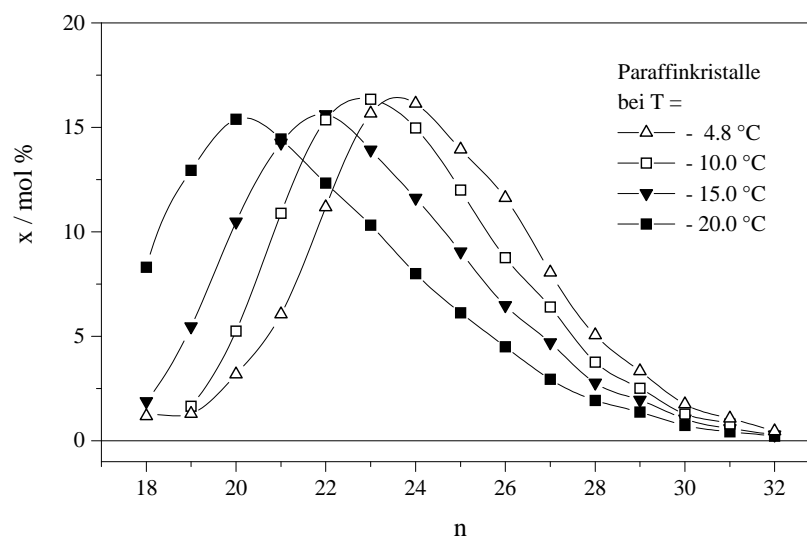
von Paraffinkristallen beispielhaft dargestellt. Das Verteilungsmaximum liegt typischerweise zwischen Eicosan ( $C_{20}H_{42}$ ) und Tetracosan ( $C_{24}H_{50}$ ) [31,42,50,51,52].

Da mit fortschreitender Abkühlung auch die Löslichkeitsgrenze der kurzkettigen Paraffine unterschritten wird, verschiebt sich das Maximum der Verteilungskurve mit sinkender Temperatur zu kürzeren Kettenlängen. Daridon und Coutinho [10,26] haben die Verschiebung der Verteilungskurve mit der Temperatur quantitativ untersucht. Abb. 2.2 zeigt die Ergebnisse ihrer Analysen sowohl für die flüssige Ölphase als auch für die Paraffinkristalle bei verschiedenen Temperaturen. Die Verteilungskurve der Paraffinkristalle verschiebt sich mit abnehmender Temperatur erkennbar zu kürzeren Kettenlängen. Die Verteilung wird dabei geringfügig breiter, weil in zunehmendem Maße auch die kurzkettigen Paraffine ausfallen. Die Verteilungskurve des flüssigen Öls verliert dementsprechend mit abnehmender Temperatur auf der langkettigen Seite, sodass die Verteilung insgesamt enger wird. Stellt man das Maximum der Verteilungskurve der Kristalle als Funktion der Temperatur dar, findet man durch lineare Regression eine Verschiebung von einem C-Atom pro Temperaturschritt von 5 K. Inzwischen sind Methoden entwickelt worden, die es erlauben, den CP sowie die Menge und Kettenlängenverteilung der ausgefallenen Paraffine bei jeder beliebigen Temperatur zu berechnen, sofern der Paraffingehalt und die Verteilung des reinen Öls bekannt ist [16,37,49].

Die Paraffinabscheidung verläuft bis zu Temperaturen von 10–20 K unterhalb des CP linear mit der Temperatur, d. h. der Volumenbruch der Kristalle nimmt linear mit der Abkühlung zu [37]. Die Kristalle wachsen in Form dünner rhombischer Plättchen, die typischerweise einen Durchmesser von ca. 500  $\mu\text{m}$  bei einer Dicke von nur 10  $\mu\text{m}$  haben [18,19,30,31]. Wenn im Zuge der Abkühlung die Menge und Größe der Kristalle zunimmt, können sich die Teilchen in ihrer Beweglichkeit gegenseitig so stark behindern, dass ein starres dreidimensionales Kristallgerüst entsteht, in dem jeder einzelne Kristall fixiert ist [6,30,53,54]. Aufgrund der großen Ähnlichkeit wird dieses Kristallgebilde, das in Abb. 2.3 schematisch dargestellt ist, meistens als *Kartenhausstruktur* bezeichnet. Makroskopisch erscheint das Dieselöl wie eine gelierte Flüssigkeit [55,56,57,3,4,5,28,58,18,59,1,16,21,27,29,7,8,2]. Die flüssigen Bestandteile sind in den Hohlräumen des Kristallgerüsts eingeschlossen. Man kann eine solche Probe umkippen, ohne dass ein einziger Tropfen Öl herausläuft. Die Temperatur, bei der dieser Zustand erreicht wird, nennt man den Stockpunkt [60]. Auch hier ist inzwischen der englische Fachbegriff *Pour point* (PP) zum Sprachgebrauch geworden [3,5,6,25,27,28,31,32,57]. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, dass der PP erreicht ist, wenn das Öl ca. 1 Gew.% Paraffinkristalle enthält [54,61,59]. Dies ist in Dieselölen bereits etwa 3 K unter dem CP der Fall [30,37]. Der Anteil an kristallisierten Paraffinen hängt naturgemäß von der Ölzusammensetzung ab. Je größer der Paraffin-



(a) Ölphase



(b) Paraffinkristalle

Abb. 2.2: Kettenlängenverteilung von n-Alkanen (a) im flüssigen Öl und (b) in Paraffinkristallen bei verschiedenen Temperaturen; alle Verteilungskurven sind normiert; die Daten stammen aus Ref. [10]

gehalt und je enger die Kettenlängenverteilung des Destillats, desto schneller ist die Paraffinabscheidung, d. h. desto früher wird der PP erreicht [37].

Die Konsequenzen der Paraffinkristallisation für die Handhabung von Dieselmotorkraftstoff in der Praxis sind in diesem Fall offensichtlich. Falls bei entsprechendem Frost

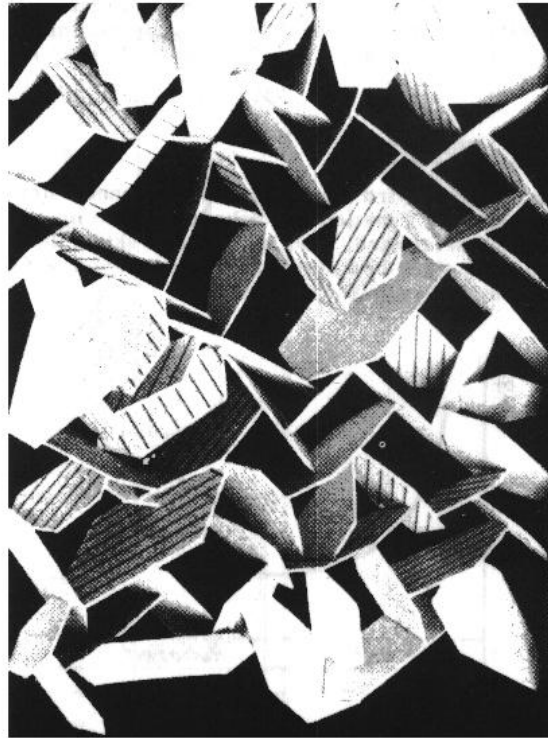


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Kartenhausstruktur aus Paraffinkristallen, die für den PP charakteristisch ist; entnommen aus Ref. [62]

der gesamte Tankinhalt fest wird, kann das Öl nicht mehr herausgepumpt werden. Dadurch wird das Starten des Motors unmöglich. Doch auch in dem engen Temperaturintervall zwischen CP und PP, in dem der Kraftstoff noch fließen kann, treten rasch Probleme auf. Die großen plättchenförmigen Paraffinkristalle verstopfen innerhalb kurzer Zeit Leitungen, Filter und Ventile [13, 19, 16, 6, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Die häufigsten Probleme entstehen durch Filterverlegungen. In Kraftfahrzeugen kommen zum Schutz der empfindlichen Einspritzpumpen Papierfilter mit durchschnittlichen Porendurchmessern von 10–20  $\mu\text{m}$  zum Einsatz, die von den großen plättchenförmigen Kristallen relativ schnell mit einem dichten Kristallkuchen bedeckt werden [63]. Der Filter ist dann für die flüssigen Ölbestandteile nicht mehr durchlässig genug, um den Motor ausreichend mit Treibstoff versorgen zu können.

## 2.2 Verbesserung der Kälteeigenschaften

### 2.2.1 Historische Maßnahmen

Über viele Jahre hinweg wurden zwei Methoden zur Lösung dieses Problems angewandt. Beide verfolgen das Ziel, die Paraffinkonzentration des Dieselöls so weit zu erniedrigen, dass der CP unter die erwarteten Extremtemperaturen abgesenkt wird. Die Konzentration einer gelösten Substanz lässt sich verringern, indem man entweder die Substanz teilweise aus der Lösung entfernt oder die Lösung durch Zugabe von Lösungsmittel verdünnt. Letzteres gelingt sehr einfach durch Beimischung leichterer paraffinarmer bzw. -freier Erdölfraktionen wie Petroleum, Kerosin oder Benzin [2, 6, 29, 30, 60, 64].

Die Entfernung der Paraffine aus dem Dieselöl ist technisch aufwändiger und gelingt in Form einer Einschlussverbindung mit wässriger Harnstofflösung [65]. Der Harnstoff dient als leicht kristallisierendes Wirtsmolekül, dessen Kristallgitter kanalartige Hohlräume aufweist. Die linearen Paraffine werden in diese Kanäle eingelagert und zusammen mit den Harnstoffkristallen aus dem Öl entfernt. Gute Ergebnisse erzielt man mit diesem Verfahren jedoch nur für Paraffine mit mindestens 20 C-Atomen.

Beide Methoden haben neben ökonomischen Nachteilen auch negative Folgen für das Zünd- und Schmierverhalten [29]. Die leichteren Erdölfraktionen sind hochwertiger als Dieselöl und können teurer verkauft werden. Kerosin z. B. wird in großen Mengen als Treibstoff für Düsentriebwerke, Benzin für Ottomotoren benötigt [2, 30]. Die Beimischung dieser Stoffe zu Dieselöl bedeutet folglich finanzielle Einbußen für die Raffinerien. Genausowenig wirtschaftlich ist die Entfernung der Paraffine aus dem Öl, zumal diese außer zur Primärenergiegewinnung kaum Anwendung finden [45].

Für Kraftstoffe gibt es eine Reihe von Kennzahlen, die als Qualitätsmerkmal für das Verbrennungsverhalten dienen. Die bekannteste dieser Größen ist die Oktanzahl für Ottokraftstoffe, die ein Maß für die Klopfestigkeit bzw. die Neigung zur Selbstentzündung des Kraftstoffs ist. Die Funktion eines Dieselmotors basiert aber gerade auf dem Prinzip der Selbstentzündung. Die Kenngröße, die als Maß für diese erforderliche Eigenschaft des Dieselmotors dient und im Prinzip als Inverses der Oktanzahl aufgefasst werden kann, ist die Cetanzahl. Je höher diese ist, desto leichter entzündet sich das Kraftstoff-Luft-Gemisch unter Druck und desto besser und vollständiger ist die Verbrennung [6, 29]. Als Bezugswert hat man Hexadekan willkürlich die Cetanzahl 100 gegeben. Dies zeigt bereits, dass die Paraffine für eine hohe Zündfreudigkeit des Kraftstoffs notwendig sind [6, 19, 29]. Ihre Konzentration sollte dementsprechend nicht bewusst vermindert werden. Hinzu kommt, dass der Trend in Europa unter dem Druck strengerer Umweltbestimmungen ohnehin in Richtung paraffinreicherer Treib-

stoffe geht [10, 37]. Was den Paraffingehalt des Dieselöls anbelangt, befindet man sich somit in einem Interessenkonflikt zwischen optimaler Verbrennung und Ökologie einerseits und der Kältebeständigkeit andererseits.

Die Lösung dieses Problems erfordert einen vollkommen anderen Lösungsansatz. Ausgangspunkt ist die Überlegung, dass die Paraffinkristalle nicht stören, solange sie klein genug sind. Dann sollte die Bildung der Kartenhausstruktur und das Verstopfen von Leitungen und Filtern verhindert werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die Größe und möglichst auch die Form der Paraffinkristalle modifiziert werden, d. h. es ist ein gezielter Eingriff in den Kristallisationsprozess notwendig. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen ist bekannt, dass Verunreinigungen einen Einfluss auf die Kristallisation gelöster Substanzen haben können [24, 50, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72]. In diesem konkreten Fall setzt das Verständnis der Wirkungsweise dieser Fremdstoffe die Kenntnis der Kristallstruktur der Paraffine voraus und ermöglicht so die gezielte Entwicklung von Additiven.

### 2.2.2 Die Kristallstruktur von n-Alkanen

Grundsätzlich hängt die Morphologie eines Kristalls direkt von der Kristallstruktur ab, d. h. die äußere Form ist bei ungestörtem Kristallwachstum eine unmittelbare Konsequenz der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter [73]. Während der Kristallisation aggregieren die Moleküle in einer regelmäßigen dreidimensionalen Anordnung. Im vorliegenden Fall der unpolaren n-Alkane resultieren die dafür notwendigen attraktiven Wechselwirkungen aus van der Waals-Kräften. Für den Einbau in den Kristall nehmen die Paraffinketten eine All-trans-Konformation ein, d. h. die C-Atome bilden eine planare Zickzack-Kette [47, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 4]. Stellt man sich nun die Annäherung zweier Ketten aus verschiedenen Raumrichtungen vor, wird leicht plausibel, dass die Wechselwirkungsenergie bei paralleler Anordnung am größten ist. Die Summe aller Methylen-Methylen-Wechselwirkungen parallel angeordneter Ketten ist deutlich stärker als die Wechselwirkung der endständigen Methylgruppen bei axialer Annäherung. Abb. 2.4 soll dies verdeutlichen.

Das Verhältnis der Wechselwirkungen in den verschiedenen Raumrichtungen bestimmt das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen [18, 80, 81, 82]. Infolge der starken lateralen Wechselwirkungen innerhalb einer Gitterebene bei gleichzeitig schwachen axialen Wechselwirkungen wachsen die Paraffine in Form großer dünner Plättchen [42, 77, 83, 84, 85]. Innerhalb einer Molekülschicht sind die Paraffinketten annähernd hexagonal gepackt; die Längsachsen der Ketten stehen senkrecht zur Plättchenebene [47, 77, 42, 83, 84, 85, 86]. In Abb. 2.5 ist die innere Struktur

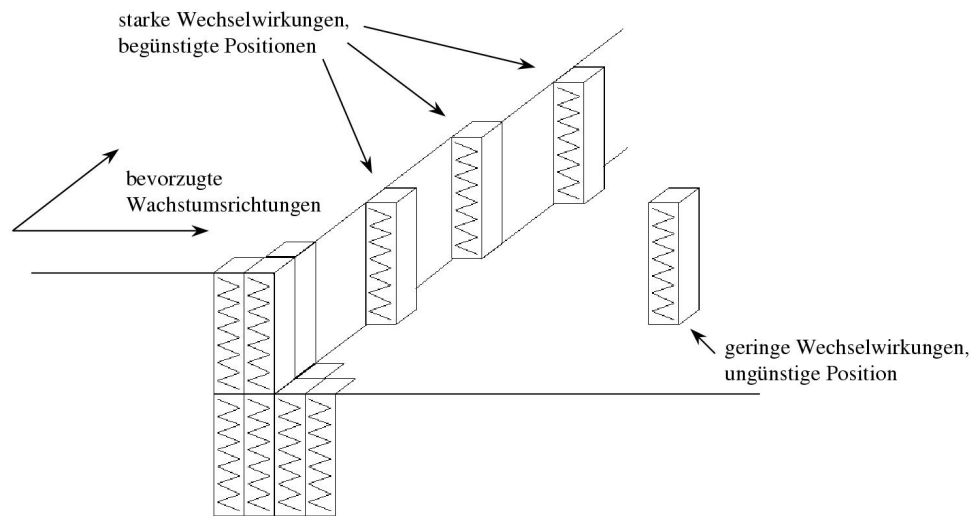


Abb. 2.4: Wechselwirkungen eines adsorbierten Alkans mit den Molekülen des Kristalls

der Kristalle schematisch dargestellt.

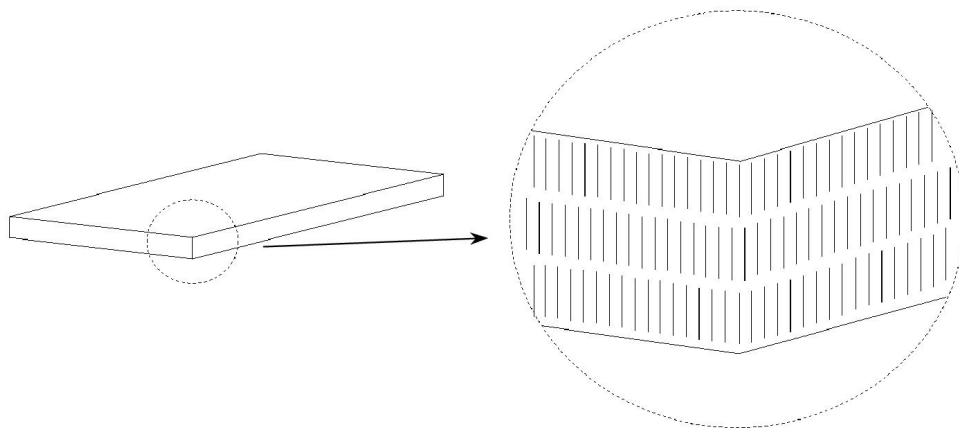


Abb. 2.5: Lamellare Anordnung der Paraffinketten innerhalb der plättchenförmigen Kristalle

Die Stapelung zweier Schichten erfolgt leicht versetzt, wie es auch bei dichten Kugelpackungen der Fall ist (Schichtenfolge ABA). Daraus folgt, dass entlang der Kettenachse erst nach zwei Paraffinmolekülen ein kristallographisch äquivalenter Punkt erreicht wird. Die Elementarzelle enthält deshalb vier Moleküle in zwei über-



einander liegenden Ebenen. Diese Struktur ist allen ungeradzahligen Alkanen und allen Alkanmischungen gemeinsam; sie kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem [4, 28, 18, 43, 46, 47, 87, 15, 42, 84, 85, 78, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94]. Ein Blick entlang der langen Gitterachse  $c$  (d. h. auf die (001)-Ebene) zeigt eine ‚fischgrätenartige‘ Anordnung der Paraffinketten. Die Ebenen der gestreckten C-Ketten sind abwechselnd gegeneinander verdreht [47, 74, 75, 76]. Dies hat für die Wirkung einiger Additive entscheidende Bedeutung [4]. Abb. 2.6 stellt die wichtigsten Eigenschaften der Elementarzelle und des Kristalls dar.

Wie bereits erwähnt, kristallisiert eine Mischung verschiedener Kettenlängen in einer einzigen orthorhombischen Kristallstruktur. Es entstehen also Mischkristalle, die die gesamte Kettenlängenverteilung enthalten. Wenn kurze und lange Ketten nebeneinander in den Kristall eingebaut werden, müssen zwangsläufig Lücken entstehen, d. h. es gibt Stellen im Kristall, an denen die Raumerfüllung unvollständig ist [93]. Durch Umfaltung sehr langer Ketten kann dies zum Teil ausgeglichen werden. In Abb. 2.7 ist dies schematisch angedeutet. Dennoch haben die Paraffinkristalle aus Dieselölen eine geringfügig niedrigere Dichte als reinkettige  $n$ -Alkane [93].

In der orthorhombischen Elementarzelle stehen zwei Alkanketten gestreckt übereinander. Die lange Gitterkonstante  $c$  entspricht deshalb der Länge zweier Ketten und ist in reinkettigen Alkanen eine lineare Funktion der Anzahl der C-Atome  $n$  [47, 43, 83].

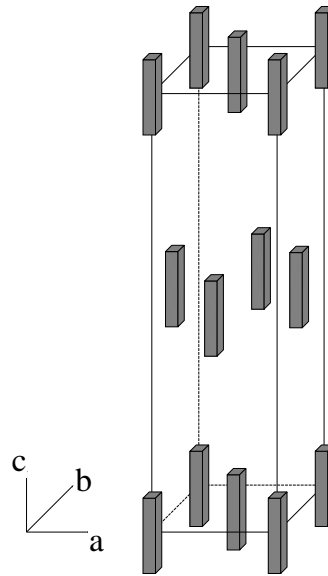
$$c[\text{\AA}] = 3.750 + 2.545 \cdot n \quad (2.1)$$

Die beiden kurzen Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  sind unabhängig von der Kettenlänge, was angesichts der beschriebenen Kristallstruktur nicht erstaunt [15, 73]. In den Mischkristallen des Dieselöls passt sich die Elementarzelle der mittleren Kettenlänge an, d. h. die Gitterkonstanten entsprechen einer hypothetischen Elementarzelle, die nur aus Paraffinen einer einheitlichen gemittelten Länge besteht. Umgekehrt bedeutet dies, dass man aus der experimentell bestimmbar  $c$ -Achse der Kristalle die mittlere Kettenlänge bestimmen kann [95, 43, 42]. Die lineare Regression experimenteller Daten liefert folgenden Zusammenhang:

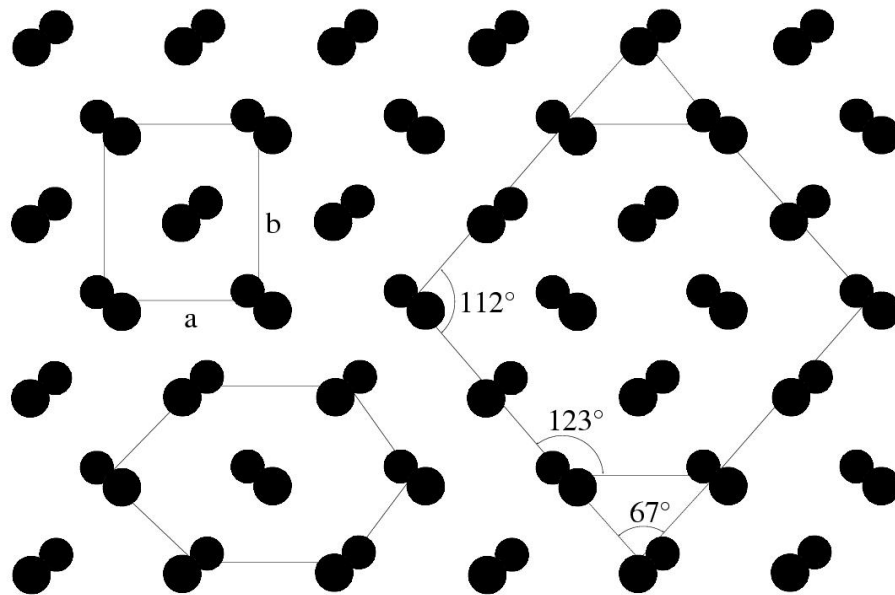
$$c[\text{\AA}] = 3.063 \cdot n - 6.186 \quad (2.2)$$

Werden die Paraffinkristalle langsam erwärmt, findet man unterhalb des Schmelzpunkts eine weitere kristalline Phase, die für die Problemstellung dieser Arbeit nur eine untergeordnete Bedeutung hat. Will man die isolierten Kristalle experimentell untersuchen, ist lediglich auf eine Temperatur unterhalb des Fest-fest-Übergangs zu achten, sodass zweifelsfrei die orthorhombische Kristallstruktur vorliegt.





(a) Elementarzelle



(b) Molekülanordnung innerhalb der (001)-Ebene

Abb. 2.6: Kristallstruktur von n-Alkanen; (a) orthorhombische Elementarzelle, die Stäbchen symbolisieren die gestreckten Moleküle,  $a = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.45 \text{ \AA}$ ; (b) fischgrätenartige Anordnung der Alkanketten beim Blick entlang der c-Achse, die lokale Umgebung eines Moleküls ist verzerrt hexagonal, die Kristallmorphologie ist bevorzugt rhombisch oder rautenförmig

Die Struktur dieser Hochtemperaturmodifikation ähnelt sehr der zuvor beschriebenen orthorhombischen Anordnung. Wiederum sind die Ketten innerhalb einer Schicht

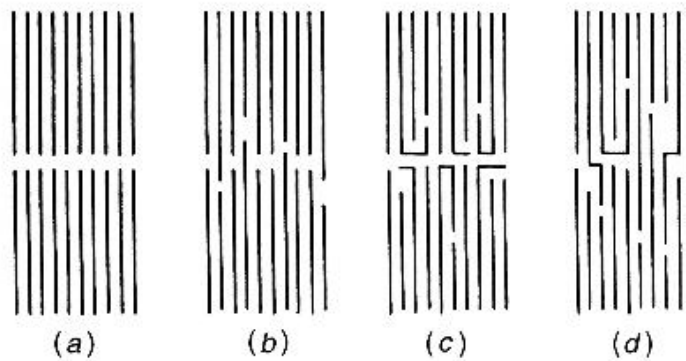


Abb. 2.7: Schematische Darstellung möglicher interlamellarer Anordnungen von Paraffinmolekülen (a) einheitlicher Länge, (b) mit enger Kettenlängenverteilung, (c,d) mit breiter Kettenlängenverteilung; entnommen aus Ref. [42]

annähernd hexagonal gepackt. Es besteht die gleiche Fernordnung hinsichtlich der Position der Moleküle wie im orthorhombischen Kristall, jedoch keine Fernordnung bezüglich des Rotationsfreiheitsgrades um die Molekülachse, d. h. die Orientierung der Molekülebene im Raum ist statistisch. Man bezeichnet diesen Zustand deshalb als *Rotatorphase* [42,84,96,79,44,45,97,78,46,37,10,98,99,92,35,100,87,76,74,91,101,102,75]. Der Platzbedarf eines Moleküls ist in dieser Phase im Mittel etwas höher als in der orthorhombischen Struktur, sodass die Dichte etwas geringer ist.

### 2.2.3 Beeinflussung der Kristallmorphologie durch Additive

Die erste Aufgabe, die es zu lösen gilt, ist die Kontrolle der Kristallform. Gelingt es, das überwiegend laterale Kristallwachstum zu unterbinden und kompaktere Kristalle zu erhalten, kann sich die Kartenhausstruktur, die für den PP verantwortlich ist, nicht mehr ausbilden. Darüberhinaus hat sich gezeigt, dass kompakte Kristalle einen weniger dichten Kristallkuchen auf dem Filter hinterlassen [103,30,3,4,28,58]. Um dieses Ziel zu erreichen, muss das Kristallwachstum innerhalb der kristallographischen (001)-Ebene so stark verlangsamt werden, dass das Wachstum in c-Richtung konkurrenzfähig oder sogar dominant wird. Kann man das laterale Wachstum unterdrücken, ohne gleichzeitig das axiale zu beschleunigen, hat man implizit die Lösung der zweiten Aufgabenstellung, nämlich die Züchtung möglichst kleiner Kristalle.

Kristallgrößen jenseits des  $\mu\text{m}$ -Bereichs sind aus zweierlei Gründen erwünscht. Die Dichte der Kristalle liegt mit ca.  $0.93 \text{ g/ml}$  durchschnittlich um  $0.10 \text{ g/ml}$  höher als die Dichte des Öls [6,30,9]. Dieser Dichteunterschied ist die Voraussetzung für Sedimenta-

tion, die umso schneller erfolgt, je größer die Partikel sind. Bei Teilchendurchmessern unter  $1\text{ }\mu\text{m}$  tritt die thermische Bewegung der Teilchen in Konkurrenz zur Sedimentation, sodass die Suspension länger homogen bleibt. Das Absetzen der Kristalle am Boden des Fahrzeugtanks ist aus anwendungstechnischer Sicht unerwünscht. Da sich der Auslass grundsätzlich am Boden des Tanks befindet, werden die sedimentierten Teilchen dem Kraftstofffilter in sehr hoher Konzentration zugeführt [7, 8, 18]. Dementsprechend voluminös und wenig durchlässig wird der entstehende Filterkuchen.

Teilchen, die kleiner als  $4\text{ }\mu\text{m}$  sind, können den Kraftstofffilter ungehindert passieren [3, 4, 28, 58]. Die Kristalle sollten idealerweise eine schlanke nadelförmige Gestalt haben. Auch wenn die Nadeln den Filter nicht passieren können und sich ein Filterkuchen bildet, ist dieser porös genug, um dem Motor ausreichende Mengen der flüssigen Ölphase zu liefern [4, 5, 27, 7, 8, 86]. Dies ist besonders in der ersten Zeit nach dem Start des Motors wichtig. Der Einspritzpumpe wird generell mehr Kraftstoff zugeführt als tatsächlich in die Zylinder eingespritzt wird. Der überschüssige Diesel wird durch den Motor erwärmt und in den Tank zurückgeführt. Dadurch wird auch der Tankinhalt allmählich erwärmt, sodass zuerst die Paraffinkristalle im Tank und später auch auf dem Filter aufgelöst werden können. Dies geschieht naturgemäß umso schneller, je homogener die Kristalle im Tank dispergiert sind und je lockerer die Teilchenpackung auf dem Filter ist [30, 27]. Empirische Untersuchungen haben gezeigt, dass die ersten 30 Minuten nach dem Start darüber entscheiden, ob die Erwärmung des Tankinhalts schnell genug ist, um eine Filterverlegung zu verhindern [18, 30].

Der Zusammenhang zwischen Kristallmorphologie und Filterdurchlässigkeit ist deshalb für die Anwendung von größter Bedeutung. In der Regel versagt ein Dieselfahrzeug seinen Dienst aufgrund von Filterverlegungen bereits oberhalb des PP, sodass dieser kein geeignetes Maß für die sogenannte ‚Fahrbarkeitsgrenze‘ eines Kraftstoffs ist. In der Industrie hat sich ein Experiment etabliert, das die Filterverlegung simuliert und somit bessere Aussagen über die Kältetauglichkeit eines Dieselöls liefert. Dabei wird das Öl in regelmäßigen Temperaturintervallen mit konstantem Druck durch einen Filter gepumpt. Diejenige Temperatur, bei der nur noch ein Bruchteil der Ölphase den Filter passieren kann, wird als *Cold Filter Plugging Point* (CFPP) bezeichnet. Gelingt es, die Kristallgröße und -form mit Hilfe von Additiven zu verändern, kann der CFPP als quantitativer Maßstab für die Wirksamkeit des Additivs herangezogen werden [55, 5, 27, 7, 8, 29, 30].

Im allgemeinen können Verunreinigungen die Kristallisation einer gelösten Substanz fördern oder hemmen. Vorhersagen, welchen Einfluss eine bestimmte Substanz

hat, sind schwierig. Das Studium der Fachliteratur zeigt, dass alle bekannten Inhibitoren nach einem ähnlichen Prinzip arbeiten. Die Kristallfläche, die senkrecht zu der unerwünschten Wachstumsrichtung steht (hier (110)), wird durch die Adsorption des Additivs sterisch blockiert, sodass die Anlagerung weiterer Moleküle unmöglich wird. Der Kristall kann dann nur noch in die Richtungen wachsen, die durch das Additiv nicht beeinflusst werden [69,70,23,71,72,4,30]. Die notwendige Adsorption des Additivs auf der Kristalloberfläche setzt meistens ähnliche Strukturelemente wie die kristallisierende Substanz voraus [81,28,4,18,86].

Im vorliegenden Fall ist zunächst das Ziel, das Wachstum innerhalb der (ab)-Ebene zu hemmen, um die Ausbildung der großen (001)-Fläche zu verhindern. In Abb. 2.8 ist dies schematisch dargestellt.

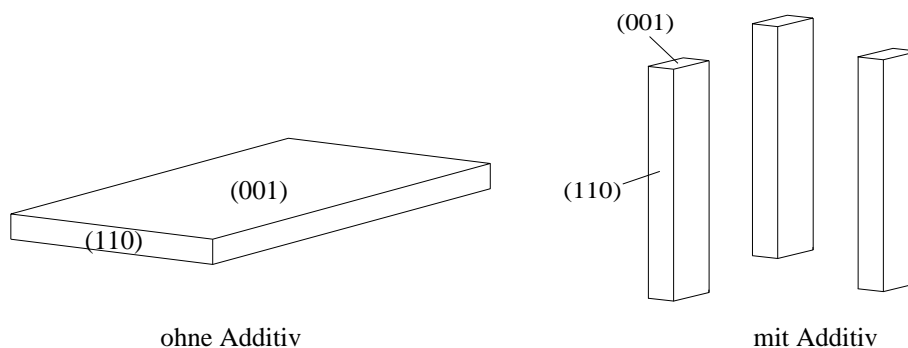
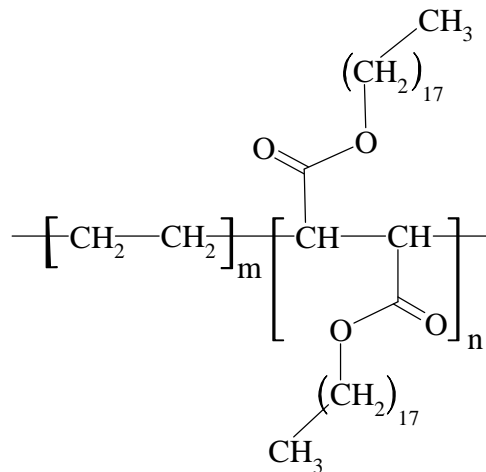
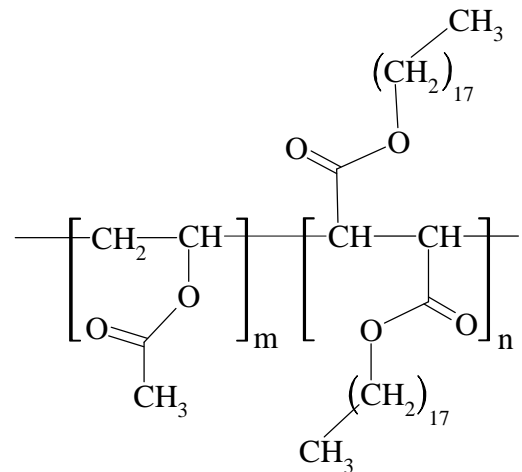


Abb. 2.8: Kontrolle der Kristallmorphologie durch Hemmung des lateralen Wachstums

Dazu muss verhindert werden, dass sich die Paraffinmoleküle ungestört in der bevorzugten parallelen Orientierung aneinanderlagern. Ein potenzielles Additiv, das dies gewährleisten kann, besteht aus zwei Strukturelementen. Einerseits muss es ein paraffinähnliches Fragment wie z. B. eine lange Alkylkette besitzen, um auf der Kristalloberfläche adsorbiert zu werden. Andererseits benötigt es quasi ‚auf der Rückseite‘ eine paraffinfremde Struktur, die weitere Paraffinmoleküle aus der Lösung von der Kristalloberfläche fernhält [4]. Grundsätzlich können diese Voraussetzungen sowohl von niedermolekularen Substanzen als auch von Copolymeren erfüllt werden [28,5,58,19]. Seit Ende der sechziger Jahre ist eine Vielzahl von Additiven entwickelt worden, die die Morphologie der Paraffinkristalle verändern und aufgrund der günstigen Beeinflussung des Kältefließverhaltens als *Fließverbesserer* (FV) oder Paraffininhibitoren vertrieben werden. Bei diesen Substanzen handelt es sich überwiegend um Polymere, die als paraffinähnliche Struktureinheit lange Alkylketten in der Haupt- oder in der Seitenkette enthalten [53,25,59,104,5,27,12,3,4,28,58,18,19,7,8,2,105]. Unter den typischen Vertretern, die in Abb. 2.9 dargestellt sind, dominieren heute Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) den Markt.

(a) Ethylen-Dioctadecylfumarat-Copolymer,  $m > n$ 

(b) Vinylacetat-Dioctadecylfumarat-Copolymer

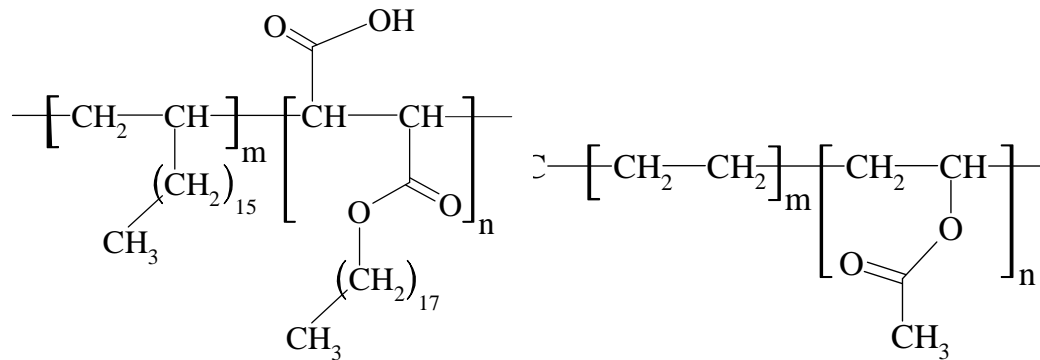
(c)  $\alpha$ -Octadecen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, verestert mit Octadekanol,  $m > n$ (d) Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA),  $m > n$ 

Abb. 2.9: Chemische Struktur typischer Fließverbesserer

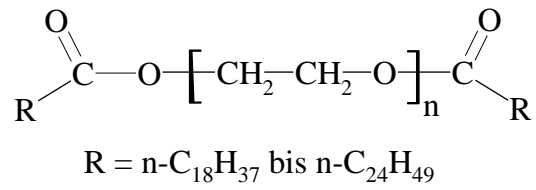
Der FV beeinflusst das Kristallwachstum in den verschiedenen kristallographischen Richtungen, sodass anstatt der dünnen Plättchen eher kompakte nadelförmige Partikel entstehen [106, 55, 18, 19, 6, 30, 107, 29, 7, 8, 12, 60, 28, 15, 59, 4, 5, 58, 86]. Die Teilchengröße kann jedoch nicht ausreichend limitiert werden, um die Sedimentation zu verhindern. Die wichtigste Aufgabe, an der die industrielle Forschung bis heute intensiv arbeitet, ist folglich die Stabilisierung der Suspension. Da die Sedimentationsgeschwindigkeit eines Teilchens mit dem Teilchenvolumen zunimmt, gelten die Bemühungen seit jeher einer weiteren Begrenzung der Kristallgröße, d. h. der Weiterentwicklung und Optimierung des Wirkungsprinzips der FV. Erste marktreife Erfolge erzielte man 1987, als Aral und

Shell dem Endverbraucher erstmals ‚winterfesten‘ Diesel bis  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  garantierten [29]. Entsprechende Additive sind seitdem als *Paraffindispersatoren* (PD) auf dem Markt. Sie ähneln sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Struktur als auch ihrer Wirkungsweise den Fließverbesserern. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Kristallgröße auf  $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$  zu begrenzen [30]. Dies verhindert die Sedimentation nicht gänzlich, kann sie aber im Vergleich zu den großen Nadeln, die sich unter dem Einfluss des FV bilden, deutlich verlangsamen [56, 3, 4, 5, 30, 27, 9]. Nur unter günstigen Bedingungen gelingt es, die Kristalle über mehrere Tage homogen zu dispergieren. Die begriffliche Unterscheidung zwischen Fließverbesserer und Paraffindispersator erscheint daher auf den ersten Blick willkürlich.

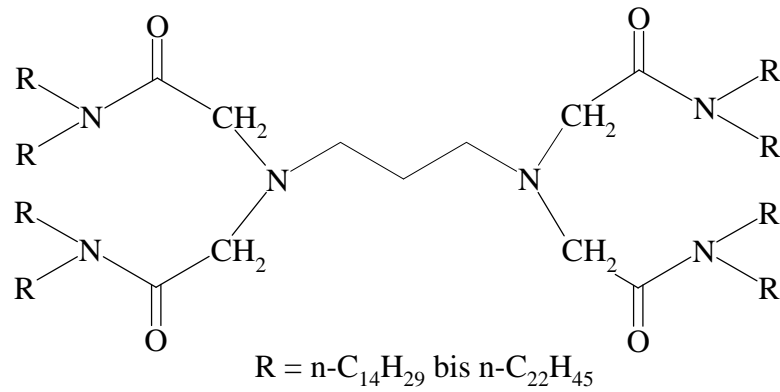
Unter den chemischen Strukturen der Dispersatoren finden sich sowohl niedermolekulare Verbindungen als auch Polymere. Charakteristische Strukturmerkmale sind lange Alkylketten und polare, zum Teil sogar ionische Gruppen. Letzteres unterscheidet sie von den Fließverbesserern. In der Patentliteratur tauchen wiederholt langkettige Amin- und Amidstrukturen auf. Als besonders geeignete Strukturelemente haben sich die sekundären Amine Dipalmityl-, Distearyl-, Dibehenyl-, Dioleyl-, Dikokosfett- und Ditalgfettamin erwiesen [7, 8]. Auch hier seien einige Beispiele angeführt (Abb. 2.10).

Trotz aller Fortschritte erfolgt die Entwicklung neuer Dispersatoren überwiegend nach dem ‚trial and error‘-Prinzip. Das hohe wirtschaftliche Potenzial dieser Additive erfordert eine sehr konsequente patentrechtliche Absicherung der Forschungsergebnisse und verhindert den Informationsaustausch zwischen den Forschern konkurrierender Hersteller. Die Kenntnisse bezüglich der chemischen Struktur und der Wirkungsweise von Paraffindispersatoren sind deshalb noch lückenhaft. Dementsprechend hoch ist die Quote der erfolglosen Versuche, neue und verbesserte Dispersatoren zu finden.

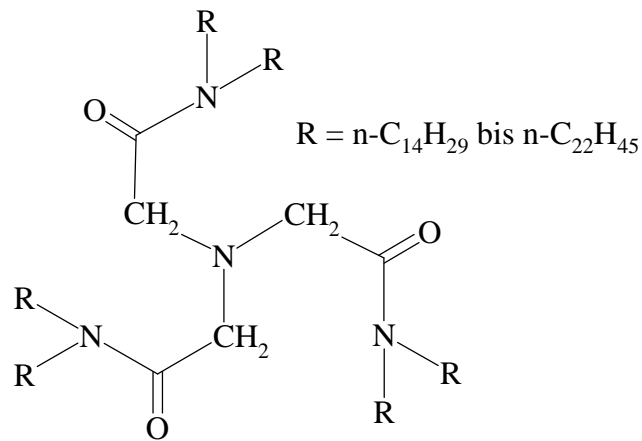
Die vorliegende Arbeit soll zum besseren Verständnis der Wirkungsweise dieser Additive beitragen. Darüberhinaus sollen neuartige Lösungsstrategien zur Dispergierung der Kristalle verfolgt werden. Die systematische Weiter- bzw. Neuentwicklung geeigneter Additive sollte auf der Basis dieser Erkenntnisse möglich sein. Diese Aufgabenstellung erfordert zunächst, die kritische Teilchengröße, die für eine stabile Dispersion nicht überschritten werden darf, abzuschätzen.



(a) Carbonsäure-Polyethylenglykol-Ester



(b) Propylendiamintetra(essigsäure-N,N-dialkylamid)



(c) Tri(essigsäure-N,N-dialkylamid)amin

Abb. 2.10: Chemische Struktur typischer Paraffindispersatoren [27,7,8]

## 2.3 Theorie der Sedimentation

### 2.3.1 Kugelförmige Teilchen

Aus physikalisch-chemischer Sicht ist Dieselöl unterhalb des CP nichts anderes als eine Suspension harter Teilchen. Die einfachste theoretische Behandlung der Sedimentation in solchen Systemen betrachtet ein einziges, nicht deformierbares Teilchen, das sich frei durch eine Newton'sche Flüssigkeit bewegen kann. Einflüsse, die die Bewegung behindern könnten, wie Wechselwirkungen mit anderen Teilchen, Wandeffekte des Probengefäßes oder komplexere rheologische Eigenschaften der Flüssigkeit werden dabei nicht berücksichtigt.

Auf ein sedimentierendes Teilchen wirken in diesem einfachen Modell zwei entgegengesetzt gerichtete Kräfte, die um den Auftrieb reduzierte Gewichtskraft und die Reibungskraft infolge der Bewegung durch die stationäre flüssige Phase. Eine konstante Sedimentationsgeschwindigkeit ergibt sich, wenn beide Kräfte dem Betrag nach gleich groß sind.

Die Kugel ist aufgrund ihrer hohen Symmetrie generell die bevorzugte geometrische Form bei der theoretischen Behandlung von Suspensionen. In diesem Fall lässt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit besonders einfach berechnen. Die Gewichtskraft  $F_G$  ergibt sich aus dem Teilchenvolumen  $V_T = \frac{4}{3} \pi r^3$  und dem Dichteunterschied zwischen Partikel und Flüssigkeit  $\rho_T - \rho_{Fl}$  gemäß

$$F_G = (\rho_T - \rho_{Fl}) \cdot g V_T = \Delta\rho \cdot g V_T \quad (2.3)$$

$g$  ist die Gravitationskonstante. Für die Reibungskraft  $F_R$  hat Stokes bereits 1851 den folgenden Term berechnet [108].

$$F_R = 6\pi r \eta v \quad (2.4)$$

Hierbei sind  $r$  der Kugelradius und  $\eta$  die Viskosität der Newton'schen Flüssigkeit.  $v$  ist in diesem Fall identisch mit der Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_s$ , für die man schließlich erhält:

$$v_s = \frac{2 \Delta\rho \cdot g r^2}{9 \eta} \quad (2.5)$$

Diese Theorie setzt voraus, dass die Partikel einerseits deutlich größer als die Lösungsmittelmoleküle sind, andererseits aber eine maximale Größe von 100–200  $\mu\text{m}$  nicht überschreiten [109, 110]. Für größere Teilchen gilt der Stokes'sche Term für die Reibungskraft (Gl. 2.4) nicht mehr. Die sedimentierenden Paraffinkristalle erfüllen zwar diese Bedingung, weichen jedoch stark von der Kugelform ab.



### 2.3.2 Unregelmäßige Teilchen

Die Sedimentation unregelmäßiger Teilchen wie Nadeln oder Plättchen kann prinzipiell analog berechnet werden. Wie Gl. 2.3 zeigt, spielt die Teilchenform für die Gewichtskraft keine Rolle; von den Teilcheneigenschaften sind nur das Volumen und die Dichte relevant. Die Reibungskraft ist jedoch von der Teilchenform abhängig und somit nicht mehr nach Stokes berechenbar. Erschwerend kommt hinzu, dass sich je nach Orientierung des Teilchens relativ zur Bewegungsrichtung unterschiedliche Werte für die Reibungskraft ergeben, d. h. die Sedimentationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Lage des Teilchens im Raum. Der Einfluss von Kanten und Ecken realer Teilchen erschwert die theoretische Behandlung zusätzlich. Die gangbarste Methode, Abweichungen von der Kugelform mathematisch zu beschreiben, ist die Näherung realer Teilchenformen durch Rotationsellipsoide. Längliche Teilchen wie Stäbchen und Nadeln werden durch prolate Rotationsellipsoide mit zwei kurzen Halbachsen, flache Partikel (Scheibchen, Plättchen) durch oblate Ellipsoide mit zwei langen Halbachsen beschrieben (Abb. 2.11).

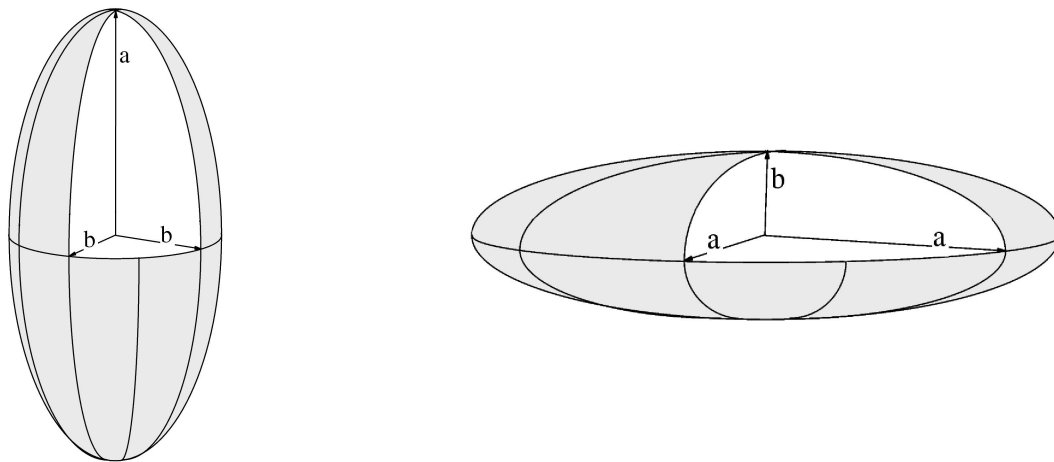


Abb. 2.11: Prolates und oblates Rotationsellipsoid als Modell für unregelmäßige Teilchenformen; Achsenverhältnis  $p = a/b \geq 1$

Die Berücksichtigung der Orientierung der Teilchen ist theoretisch sehr schwierig. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur die beiden praxisrelevanten Grenzfälle behandelt. Ein nicht-kugelförmiges Teilchen wird sich bei seiner Bewegung durch die Flüssigkeit so orientieren, dass die Reibungsenergie minimal wird [111]. Sowohl für Nadeln als auch für Plättchen resultiert eine Bewegung entlang der langen Halbachse. Nadeln sedimentieren demzufolge entlang ihrer Rotationsachse, Plättchen senkrecht dazu. Gans hat für beide Fälle analytische Ausdrücke formuliert [112]. Für die

Sedimentation von oblaten Rotationsellipsoiden entlang ihrer langen Halbachse ergibt sich  $F_R$  gemäß:

$$F_R = 6\pi \eta v_S a \cdot \frac{8(p^2 - 1)}{3p} \cdot \left[ \frac{3p^2 - 1}{\sqrt{p^2 - 1}} \cdot \arccos p^{-1} - 1 \right]^{-1} \quad (2.6)$$

Will man aus einer experimentell bestimmten Sedimentationsgeschwindigkeit das Achsenverhältnis  $p$  bestimmen, ist Gl. 2.6 sehr unhandlich, da sie keinen analytischen Ausdruck  $p = f(v_S)$  ermöglicht. Die folgende Näherung liefert eine gute Übereinstimmung und kann nach  $p$  aufgelöst werden.

$$F_R = 6\pi \eta v_S a \cdot 0.56612 \cdot e^{0.74845/p} \quad (2.7)$$

Der andere Grenzfall, der in der Praxis häufig anzutreffen ist, betrifft die Sedimentation nadelförmiger Partikel. Auch Hwang et. al [111] geben für diesen Fall unter Berücksichtigung theoretischer Arbeiten von Happel und Brenner [113] einen analytischen Ausdruck für die Reibungskraft an.

$$F_R = 6\pi \eta v_S b \cdot \frac{8(p^2 - 1)}{3} \cdot \left[ \frac{2p^2 - 1}{\sqrt{p^2 - 1}} \cdot \ln \frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} - 2p \right]^{-1} \quad (2.8)$$

Für die Praxis ist der folgende Ausdruck für hinreichend große Achsenverhältnisse ( $p > 6$ ) äquivalent [112]:

$$F_R = 6\pi \eta v_S a \cdot \frac{4}{3} [2 \ln(2p) - 1]^{-1} \quad (2.9)$$

Aus Abb. 2.12, in der die Reibungskraft unregelmäßiger Teilchen gemäß Gl. 2.6 und 2.8 aufgetragen ist, wird ersichtlich, dass sich Nadeln und Plättchen bei kleinen Achsenverhältnissen ( $p \leq 50$ ) näherungsweise gleich verhalten. Die Sedimentationsgeschwindigkeit wird folglich in diesem Bereich – konstantes Teilchenvolumen vorausgesetzt – allein von  $p$  abhängen. Erst bei sehr großen Achsenverhältnissen wirkt auf Nadeln eine größere Reibungskraft als auf Plättchen. Der Vergleich mit der Stokes'schen Theorie, die nur Kugeln behandelt ( $p=1$ ), lässt erwarten, dass unregelmäßige Teilchen generell langsamer sedimentieren als Kugeln gleichen Volumens.

### 2.3.3 Reale Suspensionen

Die Validierung der theoretischen Grundlagen durch Experimente an realen Systemen führt in den meisten Fällen zu dem Ergebnis, dass die Bestimmung von Teilchengröße bzw. -form aus experimentell ermittelten Sedimentationsgeschwindigkeiten sehr ungenau ist. Die Ursache sind zusätzliche Effekte, die vor allem bei höheren Teilchenkonzentrationen die Bewegung der Partikel beeinflussen. Diese Faktoren werden in diesem Abschnitt kurz skizziert, um die vielschichtige Problematik von Sedimentationsprozessen zu verdeutlichen.

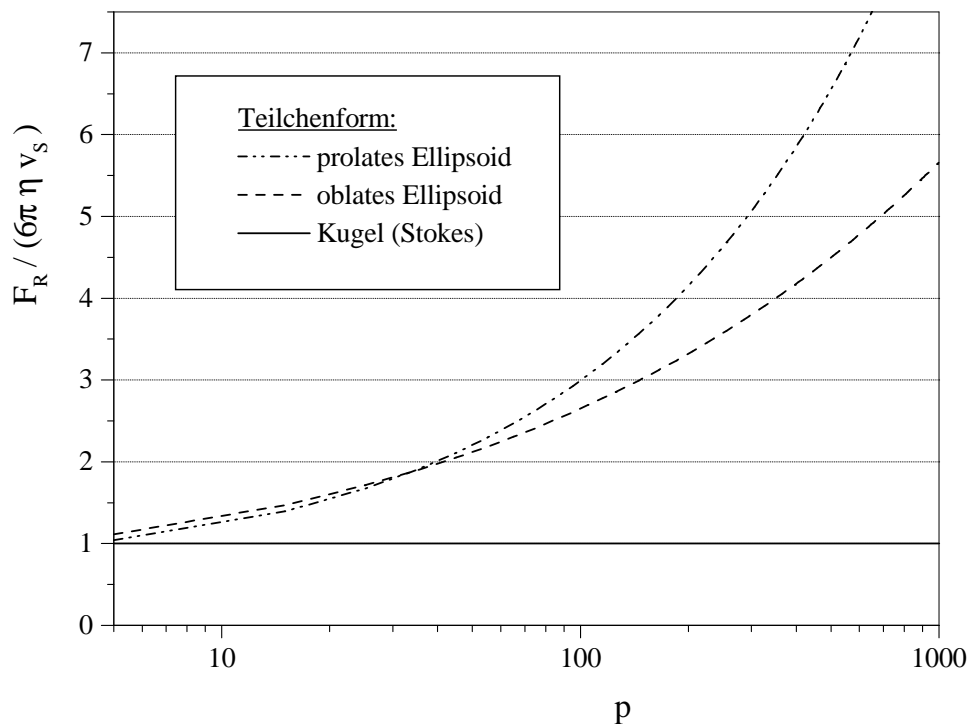


Abb. 2.12: Einfluss der Partikelanisometrie  $p$  auf die Reibungskraft  $F_R$  bei konstantem Teilchenvolumen;  $F_R$  ist auf konstante Werte von  $\eta$  und  $v_s$  normiert

### hydrodynamische Wechselwirkungen

Die bisher diskutierten theoretischen Grundlagen der Sedimentation beschreiben ein einziges Teilchen mikroskopischer Größe in einem flüssigen Medium unendlicher Ausdehnung. Reale Suspensionen sind jedoch Vielteilchen-Systeme. Die Zusammensetzung einer Suspension wird durch den Volumenbruch  $\phi$  der Teilchen charakterisiert. Darunter versteht man den Anteil, den die Partikel am Gesamtvolumen einnehmen.  $\phi$  variiert zwischen dem hochverdünnten Bereich, für den die Stokes'sche Theorie noch akzeptable Aussagen trifft, und dem Bereich dichtester Teilchenpackungen. Je größer der Volumenbruch der festen Phase, desto wahrscheinlicher werden Stöße und Kontakte zwischen benachbarten Teilchen. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die Bewegung der Partikel innerhalb der Suspension und somit auch die Sedimentation. Ausgehend von einem unendlich verdünnten System nimmt die Sedimentationsgeschwindigkeit zunächst linear mit dem Volumenbruch der Teilchen ab. Oberhalb eines kritischen Volumenbruchs, der für monodisperse Kugeln zu  $\phi_k = 8.5\%$  bestimmt wurde [114, 115], werden die Teilchenwechselwirkungen dominant und der Zusammenhang zwischen Sedimentationsgeschwindigkeit und Volumenbruch wird nicht-linear. Für Systeme polydispenser oder anisometrischer Teilchen kann  $\phi_k$  um bis

zu eine Größenordnung darunter liegen [116].

Die einfachste Möglichkeit, die Theorie nach Stokes (Gl. 2.5) auf reale Suspensionen anzupassen, ist die Korrektur des Dichteterms und der Viskosität [112]. Man betrachtet wiederum nur ein einziges kugelförmiges Teilchen der Dichte  $\rho_T$ . Die Sedimentationsgeschwindigkeit dieses Teilchens hängt nur von seiner lokalen Umgebung ab [117]. Benachbarte Teilchen werden als Teil des kontinuierlichen Mediums gewertet und erhöhen dessen mittlere Dichte vom Wert der reinen Flüssigkeit  $\rho_{Fl}^0$  auf  $\rho_{Fl}$  gemäß:

$$\rho_{Fl} = (1 - \phi) \cdot \rho_{Fl}^0 + \phi \rho_T \quad (2.10)$$

Gleichzeitig erhöht sich die Viskosität des Mediums von  $\eta^0$  auf  $\eta$ . Da sich die Sedimentationsgeschwindigkeit nach Gl. 2.5 umgekehrt proportional zur Viskosität verhält, ergibt sich für die Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_S$  der realen Suspension bezogen auf den Stokes'schen Term  $v_S^0$ :

$$\frac{v_S}{v_S^0} = \frac{\eta^0}{\eta} (1 - \phi) \quad (2.11)$$

Die Sedimentation verläuft in realen Systemen folglich immer langsamer als die Stokes'sche Theorie vorhersagt. Aufgrund der großen Bedeutung der Viskosität von Suspensionen für die technische Anwendung wird der Einfluss der suspendierten Teilchen auf die Rheologie im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen.

## Rheologische Eigenschaften von Suspensionen

Rheologie ist die Lehre von dem Deformationsverhalten der Materie unter dem Einfluss äußerer Kräfte [118, 119, 116]. Man unterscheidet zwischen viskosen und elastischen Eigenschaften. Die beiden Grenzfälle sind der Hook'sche Festkörper, der vollkommen elastisch ist, und die Newton'sche Flüssigkeit, die ideal viskos ist. Das Hook'sche Gesetz beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen äußerer Kraft, in der Rheologie Schubspannung  $p_{21}$  genannt, und Deformation  $\gamma$ . Die Deformation bleibt konstant, solange sich die Schubspannung nicht ändert.

$$p_{21} \propto \gamma \quad (2.12)$$

Bei der Newton'schen Flüssigkeit führt eine äußere Kraft zu einer irreversiblen Deformation, dem Fließen. Die Deformation dauert an, solange die Schubspannung einwirkt. Die Deformationsgeschwindigkeit, auch Scherrate  $\dot{\gamma}$  genannt, ist der Schubspannung direkt proportional. Die Proportionalitätskonstante ist die Newton'sche Viskosität  $\eta$ .

$$p_{21} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.13)$$

Das Verhalten realer Körper liegt im allgemeinen zwischen diesen idealen Grenzfällen, d. h. je nach Deformation und Scherrate findet man sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften. Der Zusammenhang von Schubspannung und Scherrate folgt dann komplizierteren Gesetzen. Unter diesen beschreiben die Gleichungen von Casson und Herschel-Bulkley das rheologische Verhalten von Suspensionen meistens am besten [120], d. h. Suspensionen haben im allgemeinen nicht-Newton'sche Eigenschaften [121, 118, 122, 21, 123]. Beide Theorien sind verallgemeinerte Varianten des Bingham-Körpers, der aufgrund seiner einfachen mathematischen Handhabung häufig den komplizierteren Gesetzen vorgezogen wird.

$$\text{Bingham:} \quad p_{21} = p_{21}^0 + \eta \dot{\gamma} \quad (2.14)$$

$$\text{Herschel-Bulkley:} \quad p_{21} = p_{21}^0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.15)$$

$$\text{Casson:} \quad p_{21} = \left( \sqrt{p_{21}^0} + \sqrt{\eta \dot{\gamma}} \right)^2 \quad (2.16)$$

Alle drei Modelle zeichnen sich durch die Existenz einer Fließgrenze aus. Unter der Fließgrenze  $p_{21}^0$  versteht man die minimal notwendige Schubspannung, um ein Fließen der Probe und somit eine irreversible Deformation zu erreichen [124, 122]. Bei Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze verhält sich die Probe wie ein elastischer Festkörper, darüber wie eine viskose Flüssigkeit. Elastizität setzt eine innere Struktur der Probe voraus. Im Fall von Suspensionen kann dies z. B. durch die Anordnung der dispergierten Teilchen zu einem dreidimensionalen Gerüst gegeben sein [125]. Die Kartenhausstruktur in additivfreiem Dieselöl ist ein anschauliches Beispiel dafür. Ein derartiges Netzwerk verkraftet eine Deformation nur bis zu einem gewissen Punkt bzw. während einer bestimmten Dauer. Wird die Schubspannung oder die Dauer der Einwirkung zu groß, wird das Netzwerk zerstört. Die Deformation ist dann irreversibel; die Fließgrenze ist überschritten. In den meisten Systemen baut sich die Struktur und somit die Fließgrenze wieder auf, wenn die Probe zur Ruhe kommt. Im Fall der Kartenhausstruktur ist die Zerstörung irreversibel, d. h. die Fließgrenze baut sich nicht wieder auf, sobald die Scherung aufhört.

Mit steigender Scherrate werden Teilchenagglomerate, die oberhalb der Fließgrenze noch vorhanden sein können, immer weiter abgebaut. Außerdem werden sich anisometrische Partikel bei höheren Scherraten in der Strömung orientieren [21]. Beide Effekte sorgen dafür, dass der Zusammenhang von Schubspannung und Scherrate oberhalb der Fließgrenze nicht-linear wird. Die scheinbare Viskosität  $\eta_{app}$ , die als Quotient von Schubspannung und Scherrate definiert ist, nimmt in diesen Systemen mit steigender Scherrate ab. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Strukturviskosität. Die Modelle von

Casson und Herschel-Bulkley berücksichtigen dieses Verhalten, das Bingham-Modell hingegen nicht.

Damit eng verknüpft ist thixotropes Verhalten, das von einigen Wissenschaftlern auch für paraffinhaltige Erdölprodukte beschrieben wird [126, 127]. Unter Thixotropie versteht man die Abnahme der scheinbaren Viskosität mit der Scherdauer bei konstanter Scherrate bzw. Schubspannung [128, 118]. Die Ursache liegt in der zeitlich verzögerten Anpassung der inneren Struktur an die aktuellen Scherverhältnisse. Die Gleichgewichtsstruktur, die der aktuellen Scherrate bzw. Schubspannung entspricht, stellt sich theoretisch erst nach unendlich langer Zeit ein. Essentielle Voraussetzung für die Thixotropie von Suspensionen sind Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, die durch scherinduzierte hydrodynamische Kräfte gestört werden können und sich in der Ruhe allmählich wieder aufbauen [118, 129]. Bei feinteiligen Dispersionen anisometrischer Teilchen, wie sie auch hier vorliegen, treten thixotrope Eigenschaften besonders häufig auf [130].

Thixotropes Verhalten von Suspensionen beinhaltet implizit die Existenz einer Fließgrenze [130]. Unterhalb der Fließgrenze ist die Netzwerkstruktur maximal ausgebildet. Da sich die Kartenhausstruktur der Paraffinkristalle nur in der Ruhe aufbauen kann, spricht man hier von der statischen Fließgrenze [124, 122]. Diese liegt bei Erdölprodukten im Bereich von 10 Pa oder darüber. Einmal zerstört, bildet sich das Kristallgerüst erst wieder nach einem kompletten Temperaturzyklus, d. h. nach Erwärmen der Probe über den CP und erneuter Abkühlung [124, 122].

Nachdem die Kartenhausstruktur zerstört wurde, findet man experimentell eine zweite Fließgrenze, die deutlich unter der statischen liegt und mit dem ursprünglichen Kristallgerüst nichts zu tun hat. Diese dynamische Fließgrenze ist eine Eigenschaft der gescherten Netzwerkstruktur und hängt nur von der Größe und der Konzentration der Paraffinkristalle ab [122]. Diese wiederum hängen von der Temperatur und der thermischen Vorgeschichte der Probe sowie von Additiveinflüssen ab. Die Vielzahl dieser Parameter macht deutlich, wie komplex das rheologische Verhalten von paraffinhaltigen Dieselölen ist.

Um verschiedene Suspensionen miteinander zu vergleichen, ohne die aufwändige quantitative Bestimmung der Strukturviskosität oder Thixotropie durchzuführen, kann die relative Viskosität bei konstanter Scherrate als Messgröße herangezogen werden. Sie beschreibt die Abweichungen der Suspension von den Newton'schen Eigenschaften des Dispersionsmittels und nimmt naturgemäß mit dem Volumenbruch des Feststoffs zu [130]. Die meisten Arbeiten der letzten Dekaden zu diesem Thema basieren auf der Theorie von Einstein, der sich zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit der Viskosität un-

endlich verdünnter Suspensionen monodisperser Kugeln beschäftigte [131, 132]. Er beschrieb die relative Viskosität  $\eta_r$  als Funktion des Volumenbruchs  $\phi$  der suspendierten Kugeln;  $\eta_r$  ist das Verhältnis der scheinbaren Viskosität  $\eta_{app}$  zur Viskosität der reinen Flüssigkeit  $\eta^0$ .

$$\eta_r = \frac{\eta_{app}}{\eta^0} = \frac{1 + \frac{\phi}{2}}{(1 - \phi)^2} \quad (2.17)$$

Entwickelt man diese Funktion in eine Potenzreihe um  $\phi = 0$ , so erhält man die geläufige Einstein-Gleichung, die üblicherweise als lineare Funktion von  $\phi$  benutzt wird [133].

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \eta_r = 1 + 2.5 \phi + 4 \phi^2 + 5.5 \phi^3 + \dots \quad (2.18)$$

Die wichtigste Unzulänglichkeit der Einstein-Gleichung besteht darin, dass sie auf unendliche Verdünnung beschränkt ist, keine hydrodynamischen Wechselwirkungen berücksichtigt und deshalb für viele Systeme in der Praxis versagt [134, 133]. Daher mangelt es nicht an Vorschlägen für die korrekte Beschreibung der Viskosität realer Kugelsuspensionen [135, 136, 137, 138, 139, 110, 140]. Ein Ansatz, der Kontakte zwischen den Teilchen berücksichtigt, aber dennoch in der Praxis handhabbar ist, stammt von Vand [141].

$$\eta_r = \exp \left( \frac{2.5 \phi + 2.7 \phi^2}{1 - 0.609 \phi} \right) \quad (2.19)$$

Reale Kugeldispersionen werden im Bereich von  $\phi = 0.5$  fest; die Viskosität divergiert [140, 142, 138]. Wie Abb. 2.13 zeigt, wird dies von Gleichung 2.19 deutlich besser berücksichtigt als von Einstein. Die Grafik zeigt auch, dass sich die Kurven bei hohen Verdünnungen kaum voneinander unterscheiden. Bei Volumenbrüchen unter ca. 5 % können Suspensionen kugelförmiger Teilchen näherungsweise durch die Einstein-Gleichung beschrieben werden [112].

Die theoretische Beschreibung polydisperser Systeme ist naturgemäß komplizierter. Hier wird die Viskosität neben dem Volumenbruch auch von der Breite der Teilchengrößenverteilung abhängen. Für die mathematische Beschreibung benötigt man folglich einen zusätzlichen Parameter, der diese Eigenschaft der dispergierten Phase beschreibt. In einer Vielzahl von Arbeiten hat sich der Volumenbruch bei dichtester Teilchenpackung  $\phi_{max}$  als brauchbare Größe erwiesen [143, 144, 145, 146, 147]. Unter den vielen theoretischen Arbeiten zu diesem Problem hat sich die Gleichung nach Maron-Pierce-Kitano in der Praxis bewährt [118, 148, 149, 150]. Dieser universelle Ansatz beschreibt auch Suspensionen anisometrischer Teilchen hinreichend gut [151].

$$\eta_r = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-2} \quad (2.20)$$



Polydisperse Systeme haben bei gleichem Volumenbruch grundsätzlich eine geringere Viskosität als monodisperse [121, 118, 133, 151, 21]. Die Ursache liegt darin, dass Partikel unterschiedlicher Größe ein effektiveres Packungsverhalten haben. Die Viskosität divergiert dementsprechend erst bei einem höheren Volumenbruch. Abb. 2.13 zeigt, dass dieses Verhalten durch Gl. 2.20 gut wiedergegeben wird. Aber auch Suspensionen anisometrischer Teilchen, die einen deutlich geringeren maximalen Volumenbruch  $\phi_{max}$  haben, können mit dieser Gleichung beschrieben werden. Die Gleichung von Maron-Pierce-Kitano beschreibt folglich alle Suspensionen gleichermaßen gut, unabhängig von der Teilchengrößenverteilung und der Teilchenform. Lediglich  $\phi_{max}$  muss bekannt sein.

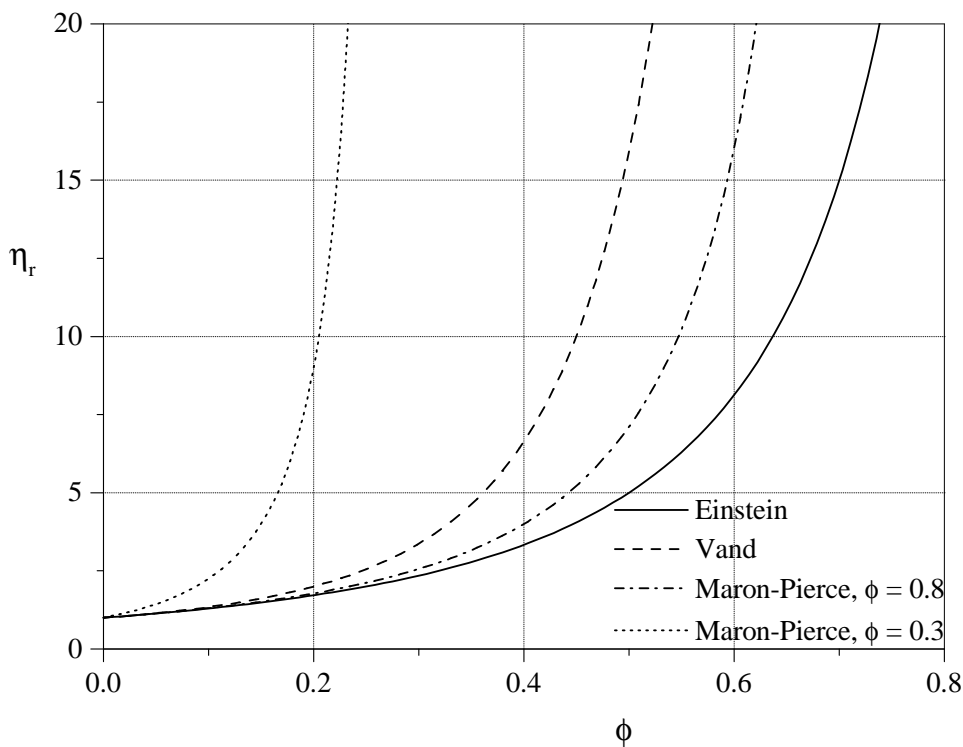


Abb. 2.13: Vergleich verschiedener Theorien für die Abhängigkeit der relativen Viskosität vom Volumenbruch; die Kurven wurden berechnet aus Gl. 2.17, 2.19 und 2.20

### 2.3.4 Brown'sche Bewegung

Die Brown'sche Bewegung basiert wie alle Diffusionsvorgänge auf lokalen Energieunterschieden zwischen den Teilchen. Ohne Energiegradient auf makroskopischer Ebene führen die Teilchen nur unregelmäßige Bewegungen ohne Vorzugsrichtung aus, d.h. es gibt keinen geordneten Teilchenstrom. Um den Einfluss dieser Brown'schen



Bewegung auf die Sedimentation zu quantifizieren, reicht die Betrachtung des Diffusionsweges entlang der Sedimentationsrichtung aus. Alle Beiträge senkrecht zur Bewegungsrichtung des sedimentierenden Teilchens führen zu keiner Veränderung der Sedimentationsgeschwindigkeit und können außer acht gelassen werden.

Die theoretische Behandlung der Brown'schen Bewegung ist der Stokes'schen Theorie der Sedimentation vollkommen analog. Die Teilchenbewegung lässt sich durch ein Gleichgewicht von thermischer Energie und Reibung beschreiben. Man findet für das mittlere Verschiebungsquadrat  $\bar{x}^2$  eines kugelförmigen Teilchens bei eindimensionaler Betrachtung:

$$\bar{x}^2 = 2D t = \frac{kT}{3\pi\eta r} \cdot t \quad (2.21)$$

In diesem Fall sind  $D$  der eindimensionale Diffusionskoeffizient,  $t$  die Zeitdauer,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur. Demzufolge ist der pro Zeiteinheit zurückgelegte Weg des Teilchens ebenso vom Kugelradius  $r$  abhängig wie die Sedimentationsgeschwindigkeit. Im Unterschied zu letzterer wird die Brown'sche Bewegung jedoch um so stärker, je kleiner das Teilchen ist. Dieses gegenläufige Verhalten von Sedimentation und Brown'scher Bewegung bedeutet, dass es eine kritische Teilchengröße geben muss, bei der die Brown'sche Bewegung die Ausbildung eines makroskopischen Konzentrationsgradienten infolge der Sedimentation gerade aufhebt. Größere Partikel sedimentieren, kleinere bleiben dispergiert.

Für die kritische Teilchengröße  $r_k$  gilt, dass die zurückgelegten Wegstrecken für Sedimentation und Diffusion identisch sind. Diese Bedingung führt zu einem analytischen Ausdruck für die Teilchengröße, die für eine stabile Dispersion nicht überschritten werden darf [109, 112].

$$r_k = \left[ \frac{27 kT \eta}{4\pi t} \left( \frac{1}{g \cdot \Delta\rho} \right)^2 \right]^{0.2} \quad (2.22)$$

Berücksichtigt man zusätzlich die Korrekturen für die Dichte und die Viskosität einer realen Suspension, erhält man für  $r_k$  eine Funktion des Volumenbruchs  $\phi$ .  $r_k$  nimmt demzufolge mit  $\phi$  zu. Bei verdünnten Kugelsuspensionen ist dies jedoch vernachlässigbar.

$$r_k = \left[ \frac{27 kT \eta}{4\pi t} \left( \frac{1}{g \cdot \Delta\rho} \right)^2 \right]^{0.2} \cdot \left[ \frac{\eta_r(\phi)}{(1-\phi)^2} \right]^{0.2} \quad (2.23)$$

Wichtig ist das Ergebnis, dass  $r_k$  eine Funktion der Zeit  $t$  ist, d.h. je länger eine Dispersion stabilisiert werden soll, desto kleiner müssen die Partikel sein. Setzt man für die Konstanten Werte ein, die für die Problemstellung dieser Arbeit sinnvoll sind, errechnet sich eine kritische Teilchengröße von  $r_k \approx 0.2 \mu\text{m}$ , also Partikeldimensionen

im Bereich der Lichtwellenlänge.

In Abb. 2.14 sind die Wegstrecken, die ein Teilchen im Mittel zurücklegt, für die Diffusion und Sedimentation einander gegenübergestellt. Im hier betrachteten Zeitraum von etwa einem Tag spielt die Diffusion bei Teilchen mit  $r > 0.2 \mu\text{m}$  keine Rolle; kleinere Teilchen können dispergiert bleiben. Langfristig ist jedoch auch bei kleinen Teilchen die Sedimentation begünstigt, wie aus Abb. 2.15 ersichtlich wird. Da der mittlere Diffusionsweg mit  $t^{0.5}$  skaliert, während der Sedimentationsweg linear mit der Zeit zunimmt, muss es für jede Teilchengröße einen Zeitpunkt geben, ab dem die Sedimentation dominiert. Die Auftragung dieser kritischen Zeit gegen den Teilchenradius in Abb. 2.16 lässt erkennen, dass eine langfristige Dispergierung nur für Teilchen im kolloidalen Bereich möglich ist.

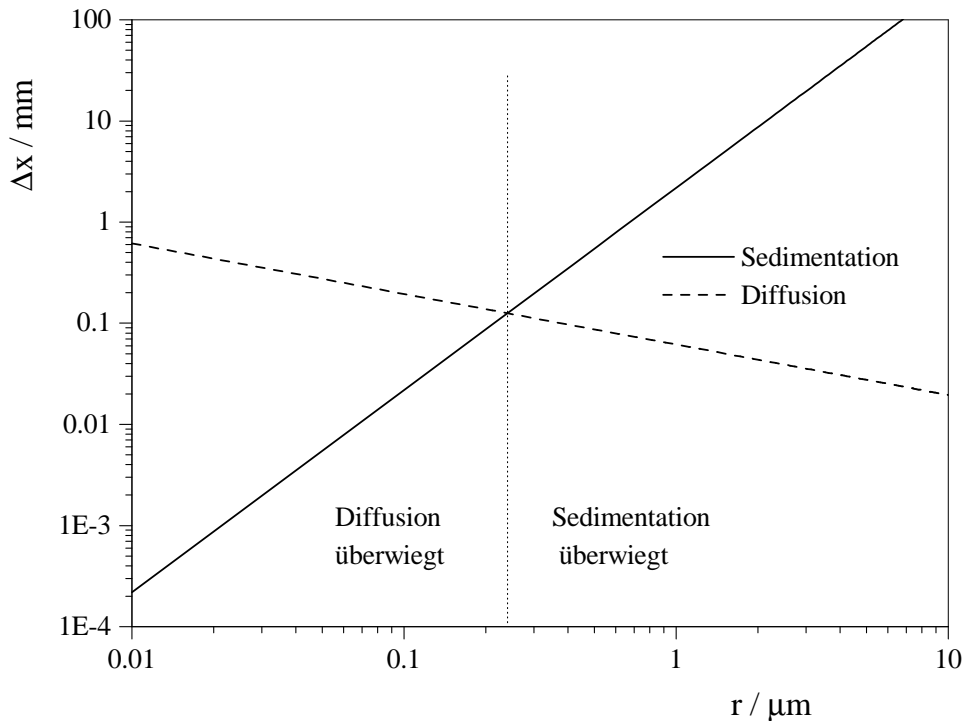


Abb. 2.14: Einfluss der Teilchengröße  $r$  auf die Wegstrecken  $\Delta x$ , die ein Teilchen im Mittel durch Diffusion und Sedimentation zurücklegt; die Kurven sind berechnet gemäß  $\Delta x = v_s t$  mit  $v_s$  nach Gl. 2.5 bzw.  $\Delta x = \sqrt{\bar{x}^2}$  mit  $\bar{x}^2$  nach Gl. 2.21;  $\Delta\rho = 100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta = 10 \text{ mPa s}$ ,  $T = 260 \text{ K}$ ,  $t = 10^5 \text{ s} \approx 1 \text{ Tag}$

Obwohl diese Abschätzung eine grobe Vorstellung von dem Zusammenspiel von Sedimentation und Diffusion erlaubt, gibt sie die realen Verhältnisse in einer Suspension nicht ganz korrekt wieder. Prinzipiell wird sich nämlich für jede Teilchengröße ein Sedimentationsgleichgewicht einstellen, das durch ein exponentielles Konzentrationsgefälle entlang der Sedimentationsrichtung charakterisiert ist. Die Sedimentation führt zu einer Anreicherung der Teilchen am Gefäßboden, während die oberen Proben-

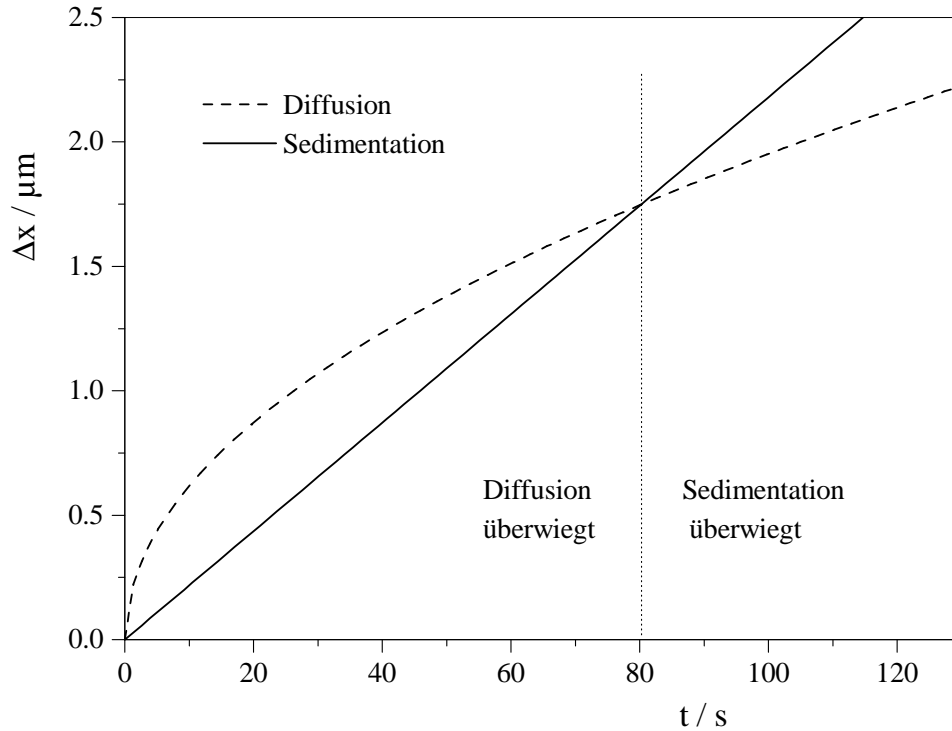


Abb. 2.15: Zeitlicher Verlauf der Wegstrecken  $\Delta x$ , die ein Teilchen im Mittel durch Diffusion und Sedimentation zurücklegt; die Kurven sind berechnet gemäß  $\Delta x = v_s t$  mit  $v_s$  nach Gl. 2.5 bzw.  $\Delta x = \sqrt{x^2}$  mit  $x^2$  nach Gl. 2.21;  $\Delta\rho = 100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta = 10 \text{ mPa s}$ ,  $T = 260 \text{ K}$ ,  $r = 1 \text{ }\mu\text{m}$

bereiche verarmen. Dieses Konzentrationsgefälle ist Triebkraft für die Diffusion der Teilchen entgegen der Sedimentationsrichtung. Im Gleichgewichtszustand heben sich die beiden entgegengesetzt gerichteten Teilchenströme gegenseitig auf. Mathematisch lässt sich die Einstellung dieses stationären Zustands entlang der Höhe  $h$  durch folgende Differentialgleichung beschreiben.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial h^2} + v_s \frac{\partial c}{\partial h} \quad (2.24)$$

Die Teilchenkonzentration  $c$  entwickelt sich also an jedem beliebigen Ort der Suspension als Funktion der Zeit  $t$  ( $c = f(h, t)$ ). Im stationären Gleichgewicht findet kein Teilchenfluss mehr statt, sodass  $\partial c / \partial t = 0$ , d.h.  $c$  ist nun keine Funktion der Zeit mehr. Die Gleichgewichtsbedingung lautet nun:

$$D \frac{dc}{dh} = -v_s c(h) \quad (2.25)$$

Setzt man für die Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_s$  und den Diffusionskoeffizienten  $D$  die bereits bekannten Beziehungen für kugelförmige Teilchen ein und integriert, erhält man  $c(h)$  gemäß:

$$c(h) = c_{(h=0)} \cdot \exp \left( - \frac{4\pi \Delta\rho g r^3}{3kT} \cdot h \right) \quad (2.26)$$

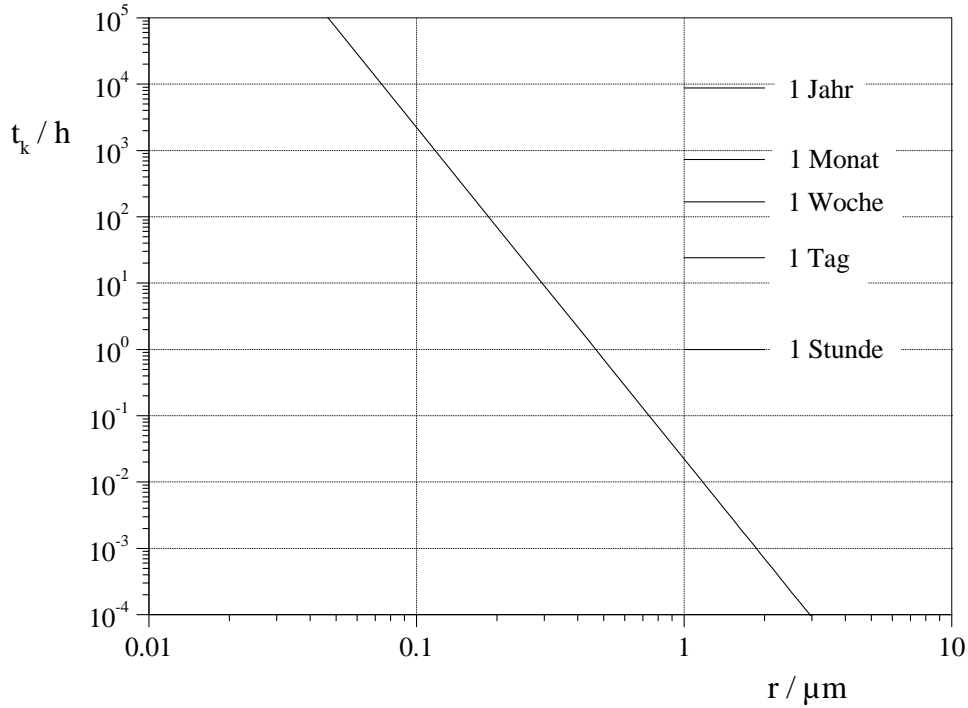


Abb. 2.16: Zusammenhang zwischen der Teilchengröße  $r$  und dem Zeitpunkt  $t_k$ , ab dem die Sedimentation die Brown'sche Bewegung überwiegt; die Kurve ist berechnet nach Gl. 2.22 mit  $\Delta\rho = 100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta = 10 \text{ mPa s}$ ,  $T = 260 \text{ K}$

Der Reziprokwert des Faktors von  $h$  im Exponenten wird häufig als Sedimentationshöhe  $h_S$  bezeichnet. Diese bezeichnet die Höhe, bei der die Konzentration auf den  $e$ -ten Teil (ca. 37 %) abgesunken ist. Je kleiner die Teilchen sind, desto größer ist  $h_S$ .

$$h_S = \frac{3kT}{4\pi\Delta\rho g r^3} \quad (2.27)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingung, dass die Teilchenkonzentration über das gesamte Volumen zu jeder Zeit mit der Konzentration der ursprünglich homogenen Dispersion  $c_0$  identisch sein muss, lässt sich  $c_{(h=0)}$  bestimmen.

$$c_0 \cdot h_{ges} = \int_0^{h_{ges}} c(h) dh = c_{(h=0)} \cdot h_S \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h_{ges}}{h_S}\right) \right] \quad (2.28)$$

Damit erhält man für den Konzentrationsverlauf innerhalb der Suspension einen Ausdruck, der bei konstanten äußeren Bedingungen nur von den Teilcheneigenschaften und der Höhe des Probengefäßes  $h_{ges}$  abhängt.

$$c(h) = c_0 \cdot \frac{h_{ges}}{h_S} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{h}{h_S}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h_{ges}}{h_S}\right)} \quad (2.29)$$

In Abb. 2.17 ist dieses stationäre Konzentrationsprofil in einem Probengefäß von 10 cm Höhe für verschiedene Teilchengrößen dargestellt. Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass man nur im Fall der kleinsten Teilchen ( $r = 20 \text{ nm}$ ) von einer näherungsweise homogenen Dispersion sprechen kann. Größere Teilchen führen zu einer scharfen Phasengrenze zwischen dem Sediment und dem partikelfreien flüssigen Überstand.

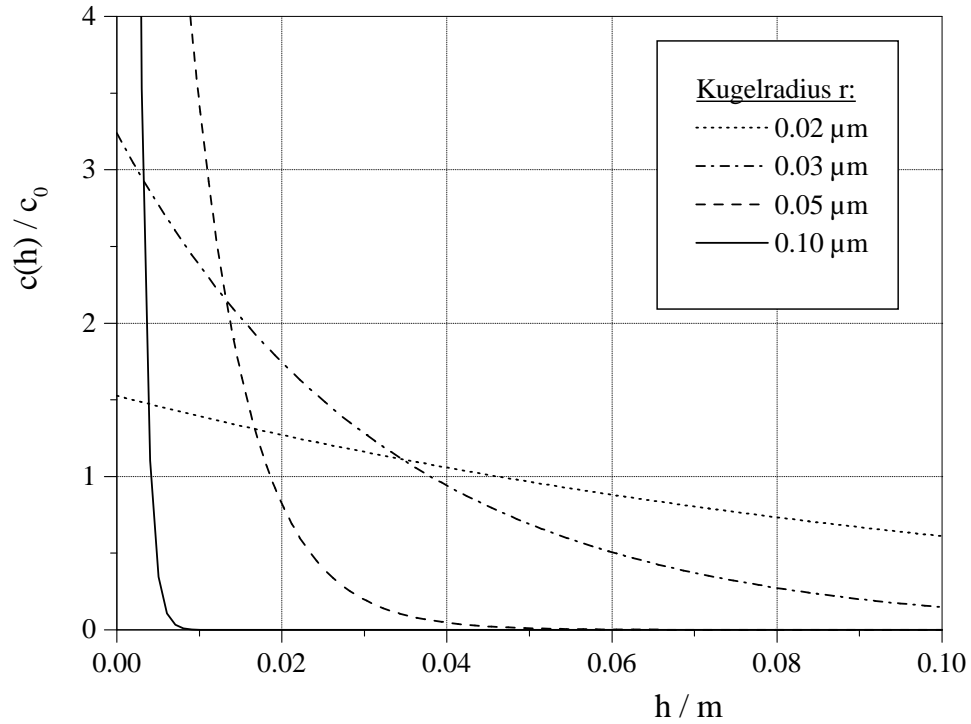


Abb. 2.17: Sedimentationsgleichgewicht gemäß Gl. 2.29 für verschiedene Teilchengrößen;  $h_{ges} = 10 \text{ cm}$ ;  $h_S$  gemäß Gl. 2.27 mit  $\Delta\rho = 100 \text{ kg/m}^3$ ,  $T = 260 \text{ K}$

Um die kritische Teilchengröße  $r_k$ , die als oberer Grenzwert für eine stabile Dispergierung gilt, abschätzen zu können, wird gefordert, dass die Sedimentationshöhe mindestens der Höhe des Probengefäßes entspricht ( $h_S \geq h_{ges}$ ). Daraus ergibt sich für  $r_k$ :

$$r_k = \left( \frac{3 k T}{4 \pi h_{ges} \Delta \rho g} \right)^{1/3} \quad (2.30)$$

Für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Probleme erhält man  $r_k \approx 0.02 \text{ μm}$ , wie bereits aus Abb. 2.17 abgeschätzt werden konnte. Im Vergleich zu den Teilchengrößen, die mit Hilfe von handelsüblichen Additiven erreichbar sind, entspricht dies einer weiteren Abnahme um zwei Größenordnungen!

### 2.3.5 Packungsdichte statistischer Sedimente

Für die langfristige Stabilität von Suspensionen in industriellen Applikationen ist oftmals nicht die Sedimentationsgeschwindigkeit, sondern das Packungsverhalten der Teilchen im Sediment von entscheidender Bedeutung. Die Packungsdichte  $\phi_s$  ist nichts anderes als der Volumenbruch der festen Phase im Sediment und gilt allgemein als die einfachste Kenngröße zur Beschreibung von Teilchenpackungen. Die überstehende (klare) Flüssigkeit spielt dabei keine Rolle.  $\phi_s$  hängt im Wesentlichen von der Form und der Größenverteilung der Teilchen ab, wenn man Teilchen-Wechselwirkungen außer Acht lässt. Eine maximale Raumerfüllung regelmäßiger Teilchen von  $\phi_s = 1$  ist z. B. nur durch eine kristalline Anordnung von Würfeln zu erreichen und in der Realität niemals zu beobachten. Bereits monodisperse Kugeln erreichen bei hexagonal dichter Packung nur noch einen Wert von  $\phi_s = 0.74$ , wie sich aus geometrischen Berechnungen leicht ableiten lässt [152]. In den dichten Packungen dieser Modellsedimente sind alle Lücken zwischen den Teilchen gleich groß. In realen Suspensionen sind die Teilchen jedoch ‚unordentlich‘ gepackt; die Größe der Lücken ist statistisch verteilt. Die Packungsdichte realer Sedimente liegt deshalb unter dem theoretischen Wert von 74 %; die Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen ergeben für zufällige Sedimente monodisperser Kugeln einen Wert von  $\phi_s \approx 0.60\text{--}0.62$  [153, 154, 155]. Abb. 2.18 soll diesen Unterschied zwischen idealer und realer Packung veranschaulichen.

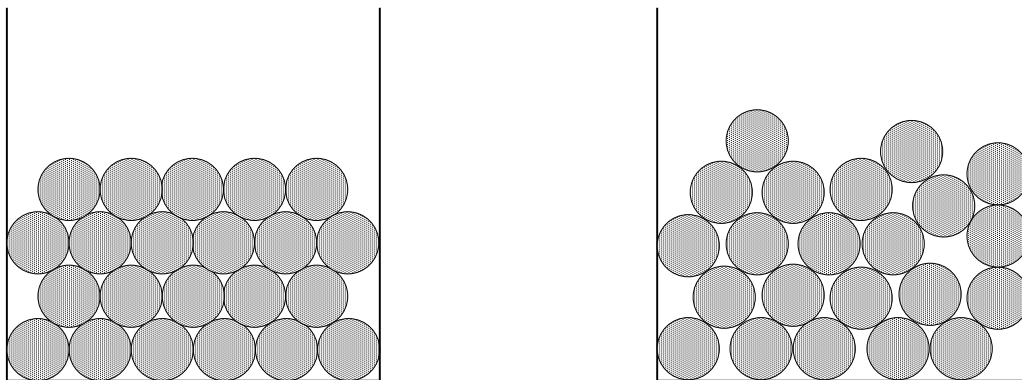


Abb. 2.18: Schematische Darstellung einer idealen und einer realen Packung monodisperser Kugeln in einem Sediment

In der industriellen Praxis sind die Teilchen meistens anisometrisch [156]. Statistische Sedimente unregelmäßiger Teilchen sind im Allgemeinen noch weniger dicht gepackt als Kugelpackungen [157, 111, 142]. Für den Fall nadelförmiger Teilchen mit großem Achsenverhältnis kann man sich dies besonders leicht veranschaulichen. Solche Partikel sedimentieren bevorzugt entlang ihrer Längsachse. Trifft eine Nadel schließlich auf den Gefäßboden oder bereits bestehendes Sediment, so wird sie unter dem Einfluss der Schwerkraft ‚umkippen‘, wobei ihre Lage in der Horizontalen für alle

Richtungen gleich wahrscheinlich ist. Eine dichte Packung setzt in diesem Fall voraus, dass sich die Längsachsen aller Teilchen mehr oder minder parallel anordnen. Die Wahrscheinlichkeit spricht jedoch dafür, dass ein Teilchen praktisch immer unter einem Winkel ungleich Null neben oder auf einem anderen zur Ruhe kommt. Aus dieser Überlegung resultiert ein Sediment, das relativ große Lücken zwischen den Partikeln aufweist. Abb. 2.19 soll verdeutlichen, wie unwahrscheinlich in diesem Fall ein Sediment mit hoher Dichte ist. Je größer die Abweichungen von der Kugelform sind, desto geringer ist die Packungsdichte [157, 111, 158, 142, 159, 115]. In grober Näherung skaliert  $\phi_S$  mit dem reziproken Achsenverhältnis des Teilchens [142]. In der Literatur findet man für die Packungsdichte anisometrischer Partikel entsprechend niedrige Werte von  $\phi_S \approx 0.3\text{--}0.5$  [158, 159].

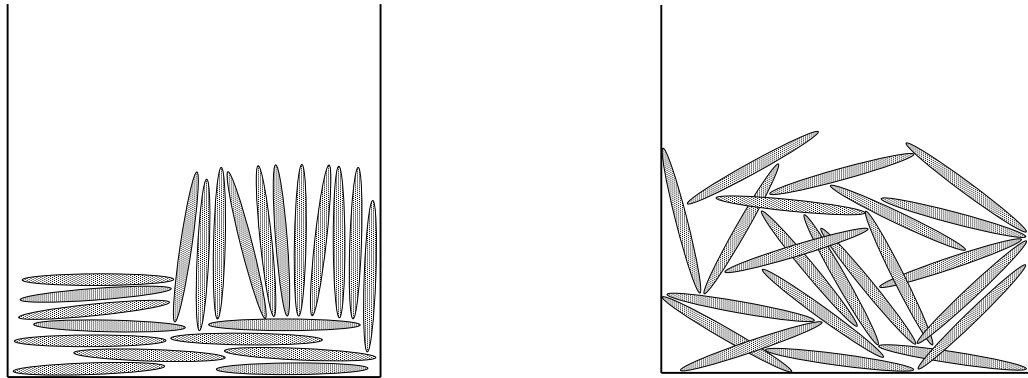


Abb. 2.19: Schematische Darstellung eines Sediments monodisperser Nadeln mit geringer und mit hoher Fehlordnung

Da in solch einem Vielteilchensystem jedes Partikel eine andere Bewegung vollziehen kann, sind quantitative Berechnungen des Packungsverhaltens bei bekannter Teilchenform äußerst komplex. Die Verfügbarkeit von Hochleistungsrechnern ermöglicht heute zwar die Simulation konkreter Systeme und somit Aussagen über die wahrscheinlichste Struktur realer Sedimente [110, 160, 133], eine geschlossene theoretische Abhandlung über die zufällige Packung sedimentierender Teilchen gibt es jedoch bislang nicht. Der Umgang mit solchen Systemen in vielen industriellen Anwendungen hat zu einer brauchbaren empirischen Abschätzung geführt. Dabei nutzt man die Erkenntnis, dass Kugeln die dichteste aller statistischen Packungen bilden. Die Kugel zeichnet sich unter allen geometrischen Körpern dadurch aus, dass sie die kleinste Oberfläche bei gegebenem Volumen besitzt. Man kann also das Verhältnis von Teilchenvolumen  $V_T$  und -oberfläche  $A_T$  als direktes Maß für die Anisometrie heranziehen und daraus die Packungsdichte  $\phi_S$  abschätzen [161, 159].

$$\phi_S \approx 3.0 \cdot \frac{V_T^{2/3}}{A_T} \quad (2.31)$$

Die Normierungskonstante ergibt sich aus der Forderung, dass sich für die zufällige Packung kugelförmiger Teilchen ein Wert von  $\phi_S = 0.62$  ergeben muss.

Ein vergleichbares Konzept beschreibt die Abweichung von der Kugelform mit Hilfe des Kugelparameters  $\psi$ , der auch als Spherizität bezeichnet wird. Darunter versteht man das Verhältnis der Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur Oberfläche des anisometrischen Teilchens [111, 162, 163]. Da die Kugel unter allen Körpern die kleinste Oberfläche bei gegebenem Volumen besitzt, ist  $\psi \leq 1$ . Da die Packungsdichte von Sedimenten unmittelbar von der Teilchenform abhängt, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen  $\psi$  und Gl. 2.31.

$$\psi = \frac{\phi_S}{0.62} \quad (2.32)$$

Die Untersuchung polydisperser Systeme führt zu dem zunächst überraschenden Ergebnis, dass die Teilchenpackung im Allgemeinen dichter ist als diejenige von monodispersen Partikeln [164, 115, 165, 156, 166]. Die Packungsdichte nimmt mit der Breite der Größenverteilung zu und kann in günstigen Fällen über 90% betragen [157, 111, 130, 115]. Plausibel wird dies, wenn man sich zunächst eine zufällige Packung monodisperser Teilchen vorstellt. In die freien Zwischenräume passen beliebige kleinere Teilchen, die die Raumerfüllung verbessern. Die nun verbleibenden Freiräume sind zwar kleiner als die ursprünglichen, können aber wiederum von noch kleineren Teilchen besetzt werden usw. Abb. 2.20 veranschaulicht dies an einem Sediment, das aus Kugeln unterschiedlicher Größe besteht.

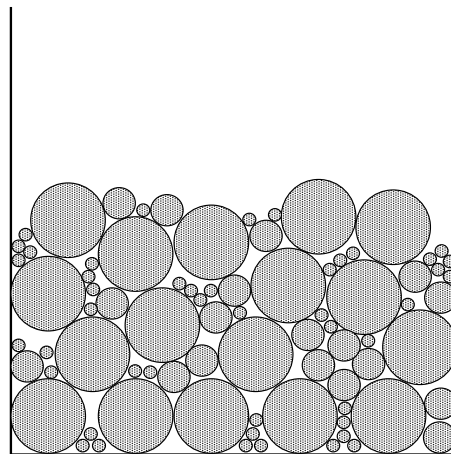


Abb. 2.20: Schematische Darstellung eines Sediments polydisperser Kugeln; die Packungsdichte ist im Allgemeinen größer als bei realen monodispersen Systemen

Ergänzend muss bemerkt werden, dass die Packungsdichte nicht an allen Stellen eines Sediments gleich groß ist, sondern vom Gefäßboden nach oben hin abnimmt [157,



167]. Die Teilchenpackung verdichtet sich unter dem Gewicht der darüberliegenden Teilchen und der Flüssigkeit. Je weiter oben die beobachtete Partikeldomäne liegt, desto geringer sind diese äußeren Kräfte auf die zunächst lockere Teilchenanordnung und desto geringer ist demzufolge die resultierende Packungsdichte. Das Ergebnis ist eine allmähliche Zunahme der Packungsdichte zum Gefäßboden hin.

## 2.4 Maßnahmen zur Stabilisierung einer Dispersion

Die Theorie der Sedimentation zeigt, dass es grundsätzlich zwei Ansatzpunkte für die Stabilisierung einer Suspension gibt. Bei Partikeln im mesoskopischen Größenbereich wirkt die thermische Bewegung der Sedimentation entgegen. Der kritische Partikeldurchmesser, um die Sedimentation dauerhaft zu unterbinden, wurde in Abschnitt 2.3.4 auf ca. 40 nm abgeschätzt. Gelingt es, das Wachstum der Paraffinkristalle unter diese kritische Größe zu begrenzen, sollte die Sedimentation keine Rolle mehr spielen.

Die zweite Möglichkeit der Dispergierung beschäftigt sich mit der kontinuierlichen Ölphase. Aus mathematischer Sicht strebt die Sedimentationsgeschwindigkeit bei unendlich hoher Viskosität gegen Null. Diese hohe Viskosität darf aus anwendungstechnischen Gründen jedoch nur auftreten, wenn das Öl in Ruhe ist; beim Pumpen muss es möglichst niedrigviskos werden. Dies ist das typische Verhalten eines Bingham-Körpers und entspricht dem Einbau einer Fließgrenze in die Ölmatrix.

### 2.4.1 Kontrolle der Teilchengröße

Um praktikable Ansatzpunkte zu finden, die Größe der Paraffinkristalle zu begrenzen, muss man zunächst den Mechanismus der Kristallisation näher betrachten. Eine Kristallisation verläuft grundsätzlich in zwei aufeinander folgenden Prozessen, der Keimbildung (Nukleierung) und dem Kristallwachstum. Die thermodynamische Triebkraft für die Keimbildung ist die Übersättigung  $\sigma$  der Lösung, die für verdünnte Lösungen gemäß

$$\ln \sigma = \frac{\Delta\mu}{kT} \approx \frac{\Delta H_L (T_S - T)}{RT_S T} \quad (2.33)$$

als Funktion der Temperatur abgeschätzt werden kann [19, 71, 87, 23, 80, 168, 35]. Dabei sind  $\Delta H_L$  die Lösungsenthalpie,  $T_S$  die Sättigungstemperatur und  $T$  die aktuelle Temperatur der Lösung. Die Keimbildung basiert letztlich auf dem Unterschied der chemischen Potenziale  $\Delta\mu$  der gelösten Substanz in der gesättigten und in der übersättigten Lösung [169, 70]. Ein Keim kann entstehen, wenn die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen die Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkungen

überwiegen. Durch die Bildung des Kristallkeims entsteht eine neue Grenzfläche, für die ein zusätzlicher Energiebeitrag geleistet werden muss [87, 86, 170]. Die Keime sind deshalb zunächst instabil. In einem dynamischen Gleichgewicht bilden sich Aggregate, während andere zerfallen. Erst wenn die Keime eine kritische Größe überschreiten, nimmt der Einfluss der Grenzfläche ab und das weitere Wachstum ist thermodynamisch begünstigt [91, 100, 87, 170, 69]. Die Überwindung der kritischen Keimgröße ist also der Grund, warum Schmelzen und Lösungen im allgemeinen unterkühlt werden müssen, um die Kristallisation zu initiieren [34, 170, 106]. Alkankristalle haben im Allgemeinen nur eine geringe Grenzflächenspannung in organischen Lösungsmitteln. Lösungen von n-Alkanen müssen deshalb nur um 1–2 K unterkühlt werden [92, 98, 91, 97]. Die Unterkühlung nimmt dabei mit der Kettenlänge zu [99].

Bei der quantitativen Beschreibung der Nukleierung betrachtet man die freie Enthalpieänderung  $\Delta G$ , die sich aus einem Term für die Grenzflächenenergie und einem Term für die attraktiven Wechselwirkungen des Kristallkeims zusammensetzt.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3}{3 v_M} \cdot kT \ln \sigma \quad (2.34)$$

Dabei wurde von einem kugelförmigen Keim mit dem Radius  $r$  und der Grenzflächenspannung  $\gamma$  ausgegangen.  $v_M$  ist das Volumen eines Moleküls. Für eine grobe Abschätzung kann mit  $\gamma = 6 \text{ mJ/m}^2$  und  $v_M = 0.57 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$  gerechnet werden. In Abb. 2.21 ist der Verlauf von  $\Delta G$  als Funktion der Keimgröße bei verschiedenen Übersättigungen dargestellt. Erst jenseits einer kritischen Größe  $r_k$  nimmt die freie Enthalpie ab, sodass der Kristall weiter wachsen kann. Unterhalb  $r_k$  ist der Keim instabil. Die kritische Keimgröße lässt sich aus dem Maximum von  $\Delta G$  berechnen.

$$r_k = \frac{2\gamma v_M}{kT \ln \sigma} \quad (2.35)$$

Wie der Vergleich der verschiedenen Kurven erkennen lässt, nimmt die kritische Größe ab, wenn man die Lösung stärker übersättigt. Gleichzeitig sinkt auch die Höhe der Energiebarriere  $\Delta G^*$ , für die man den folgenden Ausdruck entwickeln kann:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma^3 v_M^2}{3 (kT \ln \sigma)^2} \quad (2.36)$$

Das Maß der Übersättigung ist auch entscheidend für die Geschwindigkeit der Keimbildung. Die Nukleierungsrate  $J$  lässt sich in guter Näherung als Exponentialgesetz formulieren, in das über die Energiebarriere  $\Delta G^*$  auch die Übersättigung eingeht [170].

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.37)$$

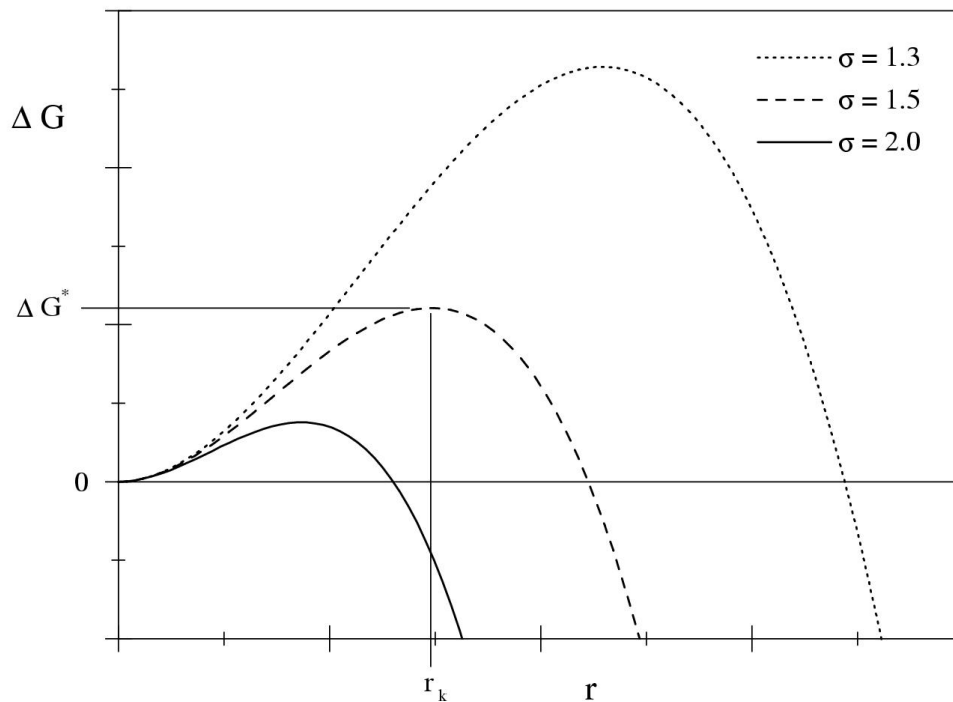


Abb. 2.21: Freie Enthalpie eines Kristallkeims als Funktion der Größe bei verschiedenen Übersättigungen gemäß Gl. 2.34

Somit nimmt mit zunehmender Unterkühlung der Lösung nicht nur die Größe der Keime ab, sondern auch deren Anzahl exponentiell zu. Die Kinetik der Nukleierung hat entscheidenden Einfluss auf die resultierende Kristallgröße. Bei hoher Nukleierungsrate entsteht eine sehr große Anzahl von Keimen. Bei konstantem Volumenbruch bedeutet dies zwangsläufig eine entsprechend verringerte Teilchengröße [21]. Im Sinne dieser Arbeit ist also eine möglichst hohe Keimbildungsgeschwindigkeit das Ziel. Um dies zu erreichen, muss die freie Enthalpie des kritischen Keims  $\Delta G^*$  möglichst niedrig sein. Die beiden Größen, an denen mit Hilfe von Additiven manipuliert werden kann, sind die Grenzflächenspannung  $\gamma$  und die Übersättigung  $\sigma$  bzw. Unterkühlung.

Bei geringer Unterkühlung muss die Grenzflächenspannung der Keime herabgesetzt werden [171]. Dies ist das Prinzip der heterogenen Nukleierung, wie sie bei praktisch allen Kristallisationen in der Natur auftritt [87, 71, 171, 172, 173]. Die Keime entstehen dann an der Oberfläche von Fremdkörpern, die in natürlichen Umgebungen in großer Zahl vorhanden sind. Je größer die Anzahl der Fremdteilchen ist, desto kleiner bleiben die resultierenden Paraffinkristalle. Eine mögliche Strategie kann dementsprechend in der gezielten Erhöhung der Teilchendichte der Heterokeime bestehen.

Genaugogut kann man aber auch die Grenzflächenspannung der Keime drastisch erhöhen. Dadurch erzwingt man eine stärkere Unterkühlung, die eine hohe Nukleie-

rungrate und kleinere Keime zur Folge hat [55].

Daneben darf man die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle jedoch nicht außer Acht lassen. Kolloidale Kristalle bilden sich nur, wenn nach einer schnellen Keimbildung das weitere Wachstum gehemmt werden kann [69]. Wenn die Kristalle bei weiterer Abkühlung der Lösung nicht schnell genug wachsen können, müssen sich stattdessen neue Keime bilden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Kristallwachstum ist die Diffusion eines adsorbierten Moleküls an einen geeigneten Gitterplatz [21, 174]. Wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt wurde, sind Stufen und Kanten des Kristalls für das weitere Wachstum essentiell [169, 106]. Die Wachstumsrate wird folgerichtig abnehmen, wenn man diese Störstellen sterisch blockiert. Diesem Prinzip folgen offensichtlich die Fließverbesserer.

Zusammenfassend muss man an Additive, die in den Kristallisationsprozess eingreifen, drei Forderungen stellen. Erstens muss die Keimbildung entweder im Sinne einer Heteronukleierung gefördert oder durch Erhöhen der Grenzflächenspannung unterdrückt werden. Zweitens muss das Kristallwachstum gehemmt werden, und drittens ist das Wachstum so zu steuern, dass anstatt der Plättchen kompakte Teilchen entstehen [19, 175]. Die beiden letzten Effekte gehen häufig Hand in Hand, wie man am Beispiel der Fließverbesserer sehen kann.

In der Literatur stößt man vereinzelt auf Systeme, die mindestens eines dieser Kriterien zu erfüllen scheinen. Um allen Anforderungen gerecht zu werden, sind in der Regel mindestens zwei verschiedene Additive erforderlich. Ein sehr interessantes Additiv für die heterogene Keimbildung in Dieselmotorkraftstoffen ist ein Polyethylen-Polyethylenpropylen-Blockcopolymer (PE-PEP). Aufgrund der Tendenz von Blockcopolymeren zur Mikrophasenseparation bildet es in Lösung spontan Mizellen [176]. Für die besonderen Eigenschaften sorgt in diesem Fall der PE-Block, der im Gegensatz zu den Paraffinen bereits bei Raumtemperatur kristallin vorliegt. Sowohl der Mechanismus der Kristallisation als auch die Kristallstruktur von PE sind den niedermolekularen Paraffinen vollkommen analog [177, 178, 179, 180]. Der PE-Block kristallisiert plättchenförmig, wobei die Kettensegmente senkrecht zur Plättchenebene angeordnet sind. Die Dicke der Plättchen beträgt im Mittel 4–8 nm. Die PEP-Blöcke ragen auf beiden Seiten des Plättchens wie Haare in die Lösung [57, 176, 181]. In Abb. 2.22 ist diese ungewöhnliche Mizellform schematisch dargestellt.

SANS-Messungen konnten belegen, dass sich die gelösten Paraffinmoleküle in der PEP-Hülle anreichern und diese aufquellen. Sie diffundieren zur Oberfläche des PE-Plättchens, welche schließlich als Keim für die Paraffinkristallisation dient [57, 182].

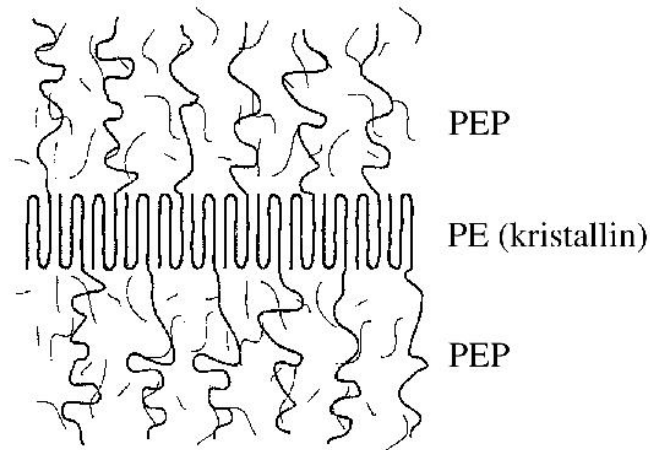


Abb. 2.22: Plättchenförmige Mizelle eines PE-PEP-Blockcopolymers; Paraffinmoleküle der Lösung penetrieren die amorphe PEP-Hülle; entnommen aus Ref. [182]

Die amorphe PEP-Hülle kontrolliert im weiteren Verlauf die Kristallisationsgeschwindigkeit und verhindert die Aggregation der Kristalle. Das Wachstum erfolgt um so schneller, je höher der PEP-Anteil im Blockcopolymer ist [182]. Die Bedingungen müssen so optimiert werden, dass die Kristallisation an den PE-Keimen gegenüber der spontanen Keimbildung der Paraffine bevorzugt ist. In der Praxis reichen schon geringe Mengen um 0.01 Gew.% des Copolymers aus, um hinreichend kleine Paraffinkristalle zu erzeugen, die den Kraftstofffilter passieren können und nicht sedimentieren [181].

Für den gegenteiligen Fall, die Unterdrückung des CP durch Erhöhen der Grenzflächenspannung, findet man in der Literatur keine Beispiele. Grundsätzlich wäre dies jedoch analog der Erhöhung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten denkbar. Die Eigenschaften des Additivs müssen in diesem Fall das genaue Gegenteil der Grenzflächenaktivität von Amphiphilen sein, d.h. die Additivmoleküle dürfen sich nicht an der Grenzfläche anreichern, sondern müssen sich homogen verteilen. Anschauliche Beispiele sind wässrige Elektrolytlösungen [183], Lösungen von Polymeren in organischen Lösungsmitteln und die Erhöhung der Oberflächenspannung von Dekan durch Beimischungen von Dodekan. Alternativ lässt sich die Grenzflächenspannung auch erhöhen, indem man die Polarität der Teilchenoberfläche erhöht [184, 185]. Die Effekte sind jedoch relativ gering, sodass zunächst offen bleibt, ob dies ein gangbarer Lösungsansatz ist.

Die kinetische Hemmung des Kristallwachstums gelingt in den meisten Fällen nach dem Prinzip, das bereits bei der Vorstellung der Fließverbesserer diskutiert wurde (Abschnitt 2.2.3). Die Kontrolle der Kristallmorphologie steht damit in direktem

Zusammenhang. Ein geeignetes Additiv besteht wiederum aus zwei funktionellen Teilen. Ein paraffinähnlicher Teil kann in den Kristall eingebaut werden; ein paraffinfremder, möglichst voluminöser Teil hemmt die Diffusion weiterer Paraffinmoleküle an die Kristalloberfläche [186, 55, 187]. Zu den einfachsten Additiven dieser Kategorie zählen Fettsäuresalze von sekundären oder tertiären Aminen [64]. Ihre Wirkung äußert sich in einer drastischen Senkung des PP, was direkt auf die Änderung der Kristallform schließen lässt. Entscheidend ist jedoch, dass die Aminstruktur mindestens zwei lange Alkylketten ( $\geq C_{10}$ ) enthält.

## 2.4.2 Gelierung des Dispersionsmittels

Um das Dispersionsmittel mit einer Fließgrenze zu versehen, muss das Medium geliert werden. Der Gelzustand wird üblicherweise über das rheologische Verhalten definiert [77, 188]. Unterhalb der Fließgrenze findet man die Elastizität eines Festkörpers. Diese Eigenschaft basiert auf einer durchgängigen dreidimensionalen Struktur der Probe.

Anhand der Art der gelierten Flüssigkeit unterscheidet man zwischen Hydrogelen und Organogelen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich naturgemäß nur mit Organogelen. Während es bei den Hydrogelen eine Vielzahl von Strukturtypen gibt, findet man bei den Organogelen fast ausschließlich Netzwerkstrukturen aus langen Fibrillen [189, 190, 191, 192, 193, 194]. Diese langen Fasern, die typischerweise Durchmesser von 10–100 nm haben, bilden untereinander eine Vielzahl von Kontaktpunkten und werden dadurch dreidimensional vernetzt [189, 195, 196].

Die Entstehung von Fibrillen setzt voraus, dass die gelierende Substanz in einer stark bevorzugten Wachstumsrichtung aggregiert [194]. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind dabei dipolar (z. B. Wasserstoffbrücken, Metall-Koordinationsbindungen) [197, 198, 188, 199, 190, 200, 193, 201]. Bei hohen Temperaturen befindet sich das Geliermittel in Lösung. Beim Abkühlen unter den Gelpunkt wird die Lösung übersättigt; das Geliermittel kristallisiert. Die Tendenz, bevorzugt eindimensional zu aggregieren, ist dementsprechend der entscheidende Unterschied zur Kristallisation der meisten anderen niedermolekularen Stoffe. Das eindimensionale Kristallwachstum bedeutet eine Hemmung, ohne die sich ein kristalliner Niederschlag anstatt des Gels entwickeln würde [193].

Da die Löslichkeit des Geliermittels den klassischen thermodynamischen Gesetzen folgt, hängt der Gelpunkt von dem eingesetzten Lösungsmittel bzw. Geliermittel und von dessen Konzentration ab. Je schlechter die Löslichkeit und je höher die Konzentration, desto höher liegt die Temperatur des Sol-Gel-Übergangs [195, 197, 199, 193, 189]. Umgekehrt gilt natürlich, dass die notwendige Konzentration mit der Temperatur der



Probe zunimmt [196]. Eine weitere Konsequenz ist, dass die Gelierung grundsätzlich thermisch reversibel ist [194]. Man kann ein Organogel also auch als thermoplastisches Elastomer bezeichnen; es bietet die leichte Verarbeitbarkeit eines Thermoplasts (bei Temperaturen oberhalb des Gelpunkts) und die elastischen Eigenschaften eines Elastomers (unterhalb des Gelpunkts) [202, 188].

Die Stabilität eines Organogels hängt stark davon ab, wie schnell die Probe bei der Herstellung abgekühlt wurde. Langsame Abkühlung fördert die Bildung größerer Kristalle. Diese können im Einzelfall größer als die Lichtwellenlänge werden, sodass die Gele trüb erscheinen [203, 194]. Solche Gele sind im Allgemeinen instabiler als transparente. Die Stabilität nimmt demzufolge mit der Kühlrate zu [189].

Die mechanische Stabilität der Netzwerkstruktur, ausgedrückt durch den elastischen Modul  $G'$ , hängt im Wesentlichen von der Konzentration des Geliermittels ab. Das fibrillare Netzwerk hat eine mittlere Maschenweite. Diese nimmt naturgemäß mit steigender Konzentration des Geliermittels ab, weil es immer mehr Kontakte zwischen den Fasern gibt. Je enger die Maschen sind, desto steifer ist das Gel [190, 188, 191]. Dementsprechend steigt  $G'$  mit der Konzentration an [194]. Eine visuell erkennbare Gelierung erreicht man in den meisten Fällen schon bei relativ geringen Konzentrationen von 1–2 Gew.% [203, 196, 200, 188, 199].

Seit in den vergangenen Jahren das Potenzial von Organogelen für den Einsatz in industriellen Applikationen entdeckt wurde, ist eine Vielzahl von Geliermitteln publiziert worden, die sich in niedermolekulare Substanzen (engl. *low molecular mass organogelator*, LMOG) und Polymere gliedern lassen. Trotz dieser Menge an gelbildenden Substanzen sind die chemischen Strukturmerkmale, die für eine Gelierung notwendig sind, nicht eindeutig vorhersagbar. Es ist noch nicht möglich, nur auf der Basis der chemischen Struktur eines Stoffes dessen gelierende Wirkung abzuschätzen [190, 188]. Im Einzelfall ist die experimentelle Untersuchung unumgänglich.

Die einfachste Stoffklasse unter den niedermolekularen Geliermitteln sind langkettige azyklische Alkane mit einem Heteroatom. Die große Vielzahl der komplexeren Strukturen lässt sich in Fettsäurederivate, Steroidderivate, Anthracenderivate, Aminosäure-Oligomere, organometallische Verbindungen und Makrocyclen einteilen [190, 188, 199]. Daneben gibt es einige Systeme aus zwei Komponenten, deren Strukturbildung nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip erfolgt (z. B. Phenol + AOT). Die beiden Komponenten allein haben keine gelierende Wirkung.

Auf der Suche nach gemeinsamen Strukturmerkmalen der Geliermittel stellt man fest, dass es neben unpolaren Gruppen, die für die Löslichkeit notwendig sind, auch hydrophile Strukturelemente, die für die Aggregation entscheidend sind, geben muss [203, 196, 189]. Viele dieser Moleküle können gleichzeitig als Wasserstoffbrücken-

Donor und -Akzeptor wirken [200, 203]. Ein anschauliches Beispiel dafür ist Dioctadecylamin. Ersetzt man das H-Atom der Aminogruppe durch einen Alkylrest (z. B. eine Methylgruppe), geht die gelierende Wirkung verloren. Offensichtlich sind jedoch die beiden langen Alkylketten genauso essentiell. Das homologe primäre Amin bildet in den meisten organischen Lösungsmitteln kein Gel [203, 189, 204].

Zwei niedermolekulare Geliermittel sind für die vorliegende Arbeit von besonderem Interesse. Versuche mit 12-Hydroxystearinsäure (HSA) sollen zeigen, dass dieses Prinzip grundsätzlich auf paraffinhaltige Dieselöle anwendbar ist. Gele auf Basis von HSA zählen zu den am intensivsten untersuchten Organogelen. Außerdem ist das technische Produkt relativ kostengünstig. Ein weiteres kommerziell eingesetztes Geliermittel ist 1,3:2,4-Dibenzylidensorbitol (DBS). Die Eigenschaft, viele organische Lösungsmittel schon bei sehr geringen Konzentrationen zu gelieren, macht es für diese Arbeit besonders interessant.

HSA (Abb. 2.23) ist in der Lage, die meisten organischen Lösungsmittel zu gelieren [198, 205, 206, 190, 188, 199]. Auch hier bildet sich eine fibrillare Struktur aus, wie sie für die meisten Organogele typisch ist. Die langen steifen Fasern haben einen quadratischen Durchmesser von 10–100 nm. Die innere Struktur der Fasern ergibt sich durch die lineare Aggregation der OH-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. die Längsachse der Moleküle steht näherungsweise senkrecht zur Faserachse. In Abb. 2.24 ist dies schematisch dargestellt. Die Vernetzungsstellen der Fasern sind kristallin [198, 205, 206, 188].

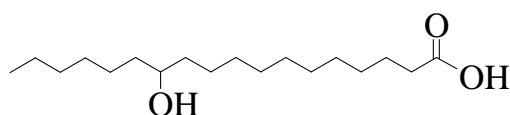


Abb. 2.23: 12-Hydroxystearinsäure (HSA)

DBS (Abb. 2.25) ist ebenso in der Lage, viele polare und unpolare Lösungsmittel zu gelieren. Im Unterschied zu den meisten anderen Geliermitteln gelingt dies jedoch bereits bei sehr geringen Konzentrationen von ca. 0.1 Gew.%. Daher findet es breite Anwendung z. B. in der kosmetischen Industrie. Die Gelierung beruht wiederum auf der Bildung eines dreidimensionalen fibrillaren Netzwerks [207]. Im Hinblick auf die Problemstellung dieser Arbeit ist besonders interessant, dass die Fasern als Kristallkeime für Polyolefine in der Schmelze dienen können. Durch die enorme Anzahl der entstehenden Kristallite wird die Kristallgröße erheblich reduziert, sodass im Idealfall



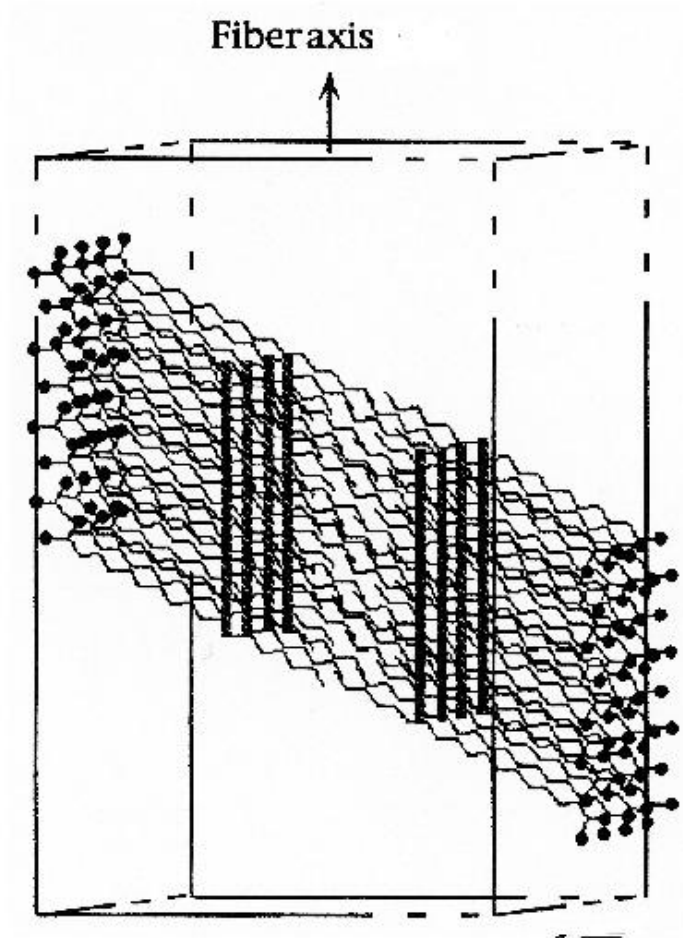


Abb. 2.24: Aggregatstruktur einer HSA-Fibrille; die 12-Hydroxygruppen sind über H-Brücken zu linearen Ketten verbunden (dicke Balken im Inneren der Faser); die Carbonsäuregruppen bilden weitere H-Brücken an der Faseraußenseite; entnommen aus Ref. [188]

ein transparentes Produkt entsteht.

Die Gelierung organischer Lösungsmittel ist auch mit Blockcopolymeren möglich. Die Mikrostruktur dieser Gele basiert jedoch nicht auf der Vernetzung langer fibrillarer Aggregate. Blockcopolymere neigen grundsätzlich zur Mikrophasenseparation, d.h. auf mesoskopischer Längenskala bilden sich Domänen, die ausschließlich aus einem der Blöcke bestehen. In Lösung entstehen dadurch unterschiedliche Morphologien, meistens Kugelmizellen, aber auch Lamellen oder bikontinuierliche Phasen [208, 209, 210, 202]. In einem selektiven Lösungsmittel bildet der schlechter lösliche Block des Copolymers den Mizellkern; der andere Block ist solvatisiert und bildet eine gequollene Hülle um den Kern [211, 212, 182]. Wird ein Triblockcopolymer vom Typ ABA in einem Medium gelöst, das ein selektives Lösungsmittel für den B-Block ist,

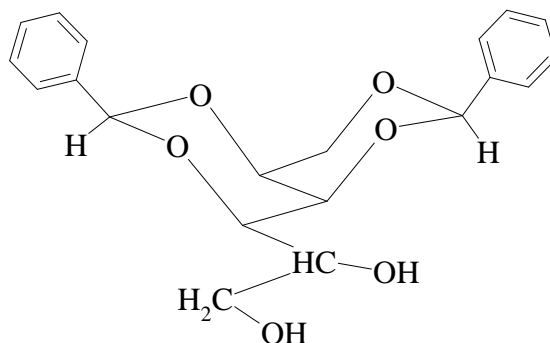


Abb. 2.25: 1,3:2,4-Dibenzylidensorbitol (DBS)

unterscheidet man je nach Konzentration zwei mögliche Mikrostrukturen. Bei geringen Konzentrationen haben die Mizellen untereinander große Abstände. Die beiden A-Blöcke gehören dann dem gleichen Mizellkern an; der B-Block bildet an der Mizelloberfläche eine Schlaufe. Sobald die Konzentration so groß wird, dass der Abstand zweier Mizellen der Länge des B-Blocks entspricht, können die beiden A-Blöcke eines Polymers verschiedenen Mizellkernen angehören. Die Mizellen werden dann über den B-Block miteinander verbrückt [209, 210, 202, 213, 214]. Die Konsequenz ist die Entstehung eines dreidimensionalen Netzwerks. In Abb. 2.26 ist dies schematisch dargestellt.

Die elastischen Eigenschaften eines Gels entstehen, wenn die Brücken zwischen den Mizellen der mechanischen Belastung standhalten. Dazu ist es notwendig, die A-Blöcke im Mizellkern zu fixieren. Diese eingeschränkte Kettenbeweglichkeit charakterisiert den Glaszustand. Typische Vertreter dieser Geliermittel besitzen demzufolge A-Blöcke mit hohen Glasübergangstemperaturen. Die zwangsläufige Konsequenz dieser Gelstruktur, die eine geeignete geometrische Anordnung der Mizellen voraussetzt, ist, dass es eine kritische Konzentration geben muss, die im Gegensatz zu den niedermolekularen Geliermitteln weitgehend unabhängig von der Temperatur ist [211, 215]. Die Gelierung lässt sich in diesem Fall erwartungsgemäß durch das Molekulargewicht des Blockcopolymers steuern [208, 211]. Je länger der vernetzende B-Block ist, desto geringer ist die notwendige Konzentration.

Die Blockcopolymere, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, enthalten Polystyrol als A-Blöcke und einen Polyolefinblock, der in der Ölphase gut löslich ist. Die Morphologie dieser Triblockcopolymere ist in unterschiedlichen Lösungsmitteln hinreichend untersucht worden. Im Unterschied zu den niedermolekularen Gelen lässt sich die Gelierung mittels kalorimetrischer Methoden nicht nachweisen [210]. Die rheologischen Eigenschaften hingegen sind vollkommen äquivalent; der Speichermodul  $G'$  liegt mindestens um eine Größenordnung über dem Verlustmodul  $G''$  [209, 215]. Der

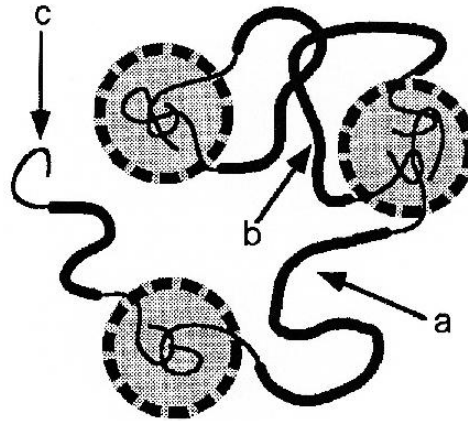


Abb. 2.26: Aufbau des mizellaren Netzwerks eines ABA-Triblockcopolymers; der B-Block kann (a) Brücken und (b) Schlaufen bilden; vereinzelt kommen auch freie Kettenenden vor (c); entnommen aus Ref. [214]

Speichermodul nimmt etwa quadratisch mit der Konzentration des Copolymers zu ( $G' \propto c^{2.25}$ ) [216]. Scherkräfte oberhalb der Fließgrenze zerreißen die Netzwerkstruktur in viele kleine Domänen, in denen die Gelstruktur intakt bleibt. Makroskopisch gehen die elastischen Eigenschaften jedoch verloren, weil sich die Domänen leicht aneinander vorbeibewegen können [209].

Will man im vorliegenden Fall der Dieselkraftstoffe die Suspension durch Gelierung stabilisieren, so fordern die anwendungstechnischen Vorgaben, dass das Öl trotz der Fließgrenze leicht pump- und fließfähig bleibt. Idealerweise ist die Fließgrenze so einzustellen, dass die dispergierten Teilchen gerade noch an der Bewegung gehindert werden. Das Gleichgewicht zwischen Fließgrenze und Gravitation hängt von der Partikelgröße ab; die notwendige Fließgrenze  $p_{21}^0$  ist proportional zum Teilchendurchmesser [217]. Quantitativ lässt sich dies für den einfachen Fall kugelförmiger Partikel folgendermaßen abschätzen:

$$p_{21}^0 = \frac{4}{3} r g \Delta\rho \quad (2.38)$$

Bei einem Teilchendurchmesser von  $10\,\mu\text{m}$  und einem Dichteunterschied von  $100\,\text{kg/m}^3$  erhält man eine Fließgrenze von mindestens  $6.5\,\text{mPa}$ . Sind die Teilchen noch kleiner, verschiebt sich dieser Wert in den Bereich der Messgenauigkeit handelsüblicher Rheometer. Die experimentelle Charakterisierung solcher Systeme kann folglich schwierig sein. Visuell erkennt man eine derart niedrige Fließgrenze zumindest nicht mehr; die Probe fließt unter ihrem eigenen Gewicht.

Der Zusammenhang zwischen Teilchengröße und notwendiger Fließgrenze eröffnet die Möglichkeit der Kombination von Gelierung und Begrenzung der Kristallgröße. Primäres Ziel sollte sein, das Kristallwachstum zu limitieren. Gelingt dies nicht im kolloidalen Bereich, ist die Sedimentation der Teilchen langfristig nur durch eine Fließgrenze zu verhindern. Diese sollte dann aus wirtschaftlichen und anwendungstechnischen Gründen so klein wie möglich eingestellt werden.

# Kapitel 3

## Material und Methoden

### 3.1 Chemikalien

#### 3.1.1 Dieselöle

Die untersuchten Dieseldkraftstoffe sind handelsübliche Raffineriedestillate und wurden ausnahmslos von der Clariant GmbH, Oberhausen zur Verfügung gestellt. Die meisten Untersuchungen basieren auf den beiden Dieselölen MD0200 und MD619, deren Eigenschaften sehr ähnlich sind. Für einige spezielle Fragestellungen standen die beiden Öle MD283 und MD474 zur Verfügung, die sich durch einen relativ hohen CP auszeichnen. Die Charakteristika aller Öle sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Der CP wurde jeweils mittels DSC bestimmt. Der CP, der von der Industrie ausnahmslos optisch bestimmt wird, liegt etwa 1 K darüber.

Tab. 3.1: Eigenschaften der untersuchten Dieseldkraftstoffe

Bezeichnung des Öls	Dichte bei +20 °C / kg/m <sup>3</sup>	CP / °C
MD0200	820.8	−10.7
MD619	822.6	−9.4
MD283	838.3	+0.5
MD474	838.2	+4.3

#### 3.1.2 Fließverbesserer

Kommerzielle Fließverbesserer kommen im Allgemeinen als 30–80 Gew.%ige Lösung in den Handel. Als Lösungsmittel werden Mineralöle oder Destillate wie Kerosin oder Naphtha gewählt [25, 5]. Da die Untersuchung verschiedener Fließverbesserer den Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte, wurde hier ausschließlich ein Produkt der

Clariant GmbH eingesetzt, in der Folge bezeichnet als ‚FV4302‘. Dabei handelt es sich um die Lösung eines statistischen Ethylen-Vinylacetat-Copolymers in Naphtha. Das Molekulargewicht dieses technischen Produkts liegt typischerweise zwischen 2 000 und 5 000 g/mol. Der Anteil an Vinylacetat beträgt ca. 31 Gew.%. Die Polyethylensegmente bilden somit paraffinähnliche Ketten, deren Länge im Bereich der kristallisierenden Paraffine liegt.

### 3.1.3 Kommerzielle Paraffindispersatoren

Wie die Fließverbesserer sind auch die Dispersatoren als ölbasierte Konzentrate im Handel erhältlich [8]. Die hier untersuchten Substanzen stammen fast ausnahmslos von der Clariant GmbH. Aus Gründen des Datenschutzes werden nur solche Details dieser Produkte bekannt gegeben, die für das Verständnis der Ergebnisse notwendig sind. Darunter fällt unter anderem die chemische Struktur. Der jeweilige Handelsname ist für die vorliegende Arbeit belanglos. Die einzelnen Paraffindispersatoren werden deshalb mit *PD1*, *PD2* und *PD3* bezeichnet.

Der Wirkstoff von *PD1* ist ein Terpolymer mit paraffinähnlichen Elementen. Seine Struktur ist in Abb. 3.1 dargestellt. Weitere Details sind in Ref. [56] nachzulesen.

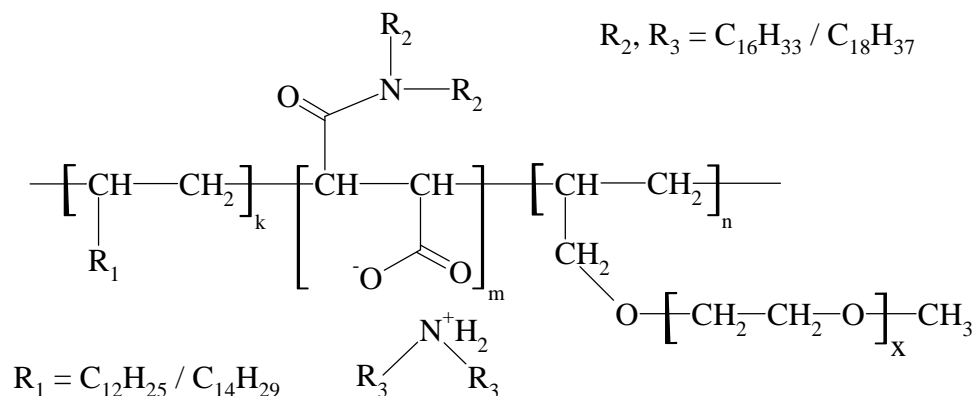


Abb. 3.1: Wirkstoff von *PD1*

*PD2* basiert auf dem gleichen Polymer. Empirische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Dispergierleistung einiger Additive durch die Beimischung eines Alkylphenol-Formaldehyd-Harzes deutlich verbessern lässt. Diese Erkenntnis nutzt man zur Verbesserung der kommerziellen Dispersatoren [218]. *PD2* erhält man durch Mischen von *PD1* mit dem Harz im Gewichtsverhältnis 2:1.

Als Beispiel für einen Dispersator, der eine niedermolekulare Komponente enthält, wurde *PD3* untersucht. Der Wirkstoff ist in diesem Fall das Umsetzungsprodukt von

Phthalsäureanhydrid mit zwei Äquivalenten Dioctadecylamin (Abb. 3.2) [104]. Wie bei PD2 wird die Dispergierleistung durch eine weitere Substanz maßgeblich beeinflusst. Dabei handelt es sich um ein Vinylacetat-Fumarat-Copolymer, also einen Fließverbesserer.

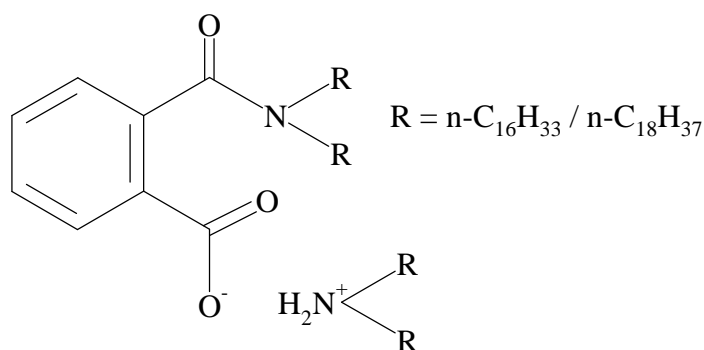


Abb. 3.2: Wirkstoff von PD3

### 3.1.4 Substanzen zur Kontrolle der Kristallgröße

Bei einem Vergleich der bisher bekannten Paraffindispersatoren fällt auf, dass alle ein langkettiges sekundäres Amin oder ein verwandtes Strukturelement enthalten. In Anlehnung an dieses charakteristische Strukturmerkmal wurde eine Reihe anderer niedermolekularer Substanzen auf die Fähigkeit hin untersucht, in den Kristallisationsprozess der Paraffine einzugreifen. Tab. 3.2 zeigt, um welche Stoffe es sich im einzelnen handelt. Alle Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Darüberhinaus wurde Dioctadecylamin (DOA) mit einer Reihe von Carbonsäuren umgesetzt, um ein wesentliches Strukturelement von PD1 nachzubilden und zu variieren. Zu diesem Zweck wurden äquimolare Mengen der Carbonsäure und DOA in Ethylbenzol dispergiert. Die Dispersion wurde unter Rühren so lange erhitzt, bis sich die Feststoffe homogen gelöst hatten. Dies war im allgemeinen bei 60–80 °C der Fall. Beim Abkühlen bildete sich bei allen Systemen wieder ein kristalliner Niederschlag. Tab. 3.3 zeigt, welche Kombinationen hergestellt und untersucht wurden.

### 3.1.5 Geliermittel

In der Literatur findet man eine Vielzahl an niedermolekularen Geliermitteln. Aus anwendungstechnischer und ökonomischer Sicht sind für die Gelierung von Dieselöl nur solche Additive interessant, die die Verbrennung nicht stören und kostengünstig

Tab. 3.2: Niedermolekulare Substanzen, die hinsichtlich der Cokristallisation mit den Paraffinen untersucht wurden

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit
Stearinsäure	Merck	> 99 %
Behensäure	Fluka	97 %
Docosandicarbonsäure	Acros Organics	94 %
Octadecyl-Bernsteinsäure	Lancaster	96 %
Stearinsäureamid	Acros Organics	technisch
Cholesterylstearat	Acros Organics	96 %
Tetrapropenylbernsteinsäure- mono-talgfettalkylester	Clariant	technisch
2-Heptadecyl-Imidazolin	Lancaster	99 %
Hexadecylamin	Clariant	technisch
Octadecylamin	Clariant	technisch
Dihexadecylamin	Clariant	technisch
Diocadecylamin	Clariant	technisch

Tab. 3.3: Kombinationen von DOA mit einer Carbonsäure zur Kontrolle der Kristallgröße

Carbonsäure	Bezugsquelle	Reinheit
Isotridekansäure	Clariant	technisch
Palmitinsäure	Clariant	technisch
Behensäure	Fluka	97 %
Ölsäure	Clariant	technisch
Bernsteinsäure	Fluka	99.5 %
Octadecyl-Bernsteinsäure	Lancaster	96 %
Tetrapropenylbernsteinsäure- mono-talgfettalkylester	Clariant	technisch
12-Hydroxystearinsäure	Lancaster	96 %
Hexamer-(12-Hydroxystearinsäure)	Clariant	technisch
Benzoessäure	Fluka	99.5 %
4-t-Butyl-Benzoessäure	Merck	98 %
Phthalsäureanhydrid	Merck	98 %

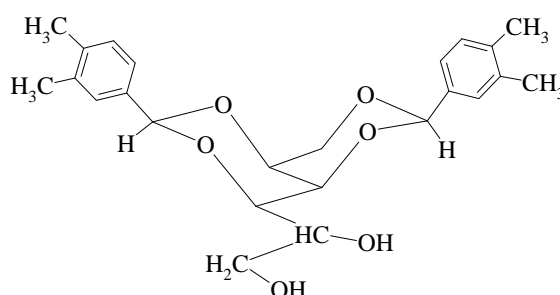
sind. Nach diesen Kriterien wurde eine kleine Anzahl an Substanzen ausgewählt. Tab. 3.4 fasst die hier untersuchten potenziellen Geliermittel zusammen. *Millad 3988<sup>®</sup>* unterscheidet sich nur geringfügig von dem in Abschnitt 2.4.2 genannten DBS. Seine chemische Struktur ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Daneben waren auch Triblockcopolymere als typische Geliermittel von Interesse. Bei den hier eingesetzten Produkten handelt es sich um Blockcopolymere, die von Kraton Polymers, Eschborn unter dem Markennamen *Kraton<sup>®</sup>* vertrieben werden. Der A-Block



Tab. 3.4: Niedermolekulare Geliermittel

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit
12-Hydroxystearinsäure	Lancaster	96 %
Cetylpalmitat	Acros Organics	98 %
Dodecylsulfid	Lancaster	95 %
Sorbitanmonostearat	Lancaster	technisch
Octadecylamin	Clariant	technisch
Dioctadecylamin	Clariant	technisch
Hexadecylamin	Clariant	technisch
Dihexadecylamin	Clariant	technisch
Millad 3988	Milliken Chemical	technisch

Abb. 3.3: Millad 3988<sup>®</sup>

besteht immer aus Polystyrol. Wie Tab. 3.5 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Kratone in der Struktur des B-Blocks und im Gewichtsverhältnis der Blöcke.

Tab. 3.5: Blockcopolymere (*Kratone*), die hinsichtlich ihrer gelierenden Eigenschaften untersucht wurden

Kraton	chemische Struktur	PS-Gehalt / Gew. %
G1650	PS-PE/PB-PS	30
G1726	30 % PS-PE/PB-PS, 70 % PS-PE/PB	30
G1702	PS-PE/PP	28

PS = Polystyrol; PE = Polyethylen; PB = Polybutylen; PP = Polypropylen

### 3.1.6 Probenpräparation

Nahezu alle flüssigen der hier untersuchten Additive sind bei Raumtemperatur zweiphasig. Vor der Additivierung wurden die Konzentrate deshalb zunächst auf ca. 60 °C erwärmt, bis sie vollkommen isotrop waren. Die Dosierung in das Dieselöl erfolgte mit Hilfe einer Mikroliter-Pipette. Sodann wurde die jeweilige Probe für 30 min bei ca. 60 °C temperiert, um eine homogene Verteilung des Additivs im Dieselöl zu gewährleisten.

Öle, bei denen das gelöste Additiv bei Raumtemperatur allmählich wieder einen Niederschlag bildet, sind für die Anwendung unbrauchbar. Insofern ist der sinnvolle Konzentrationsbereich aller Additive nach oben begrenzt.

Alle Konzentrationsangaben in dieser Arbeit beziehen sich nur auf den Wirkstoffanteil des flüssigen Konzentrats. Der Lösungsmittelanteil wird der Ölphase zugerechnet. Bei den meisten Systemen wurde der Konzentrationsbereich des untersuchten Additivs bewusst über die anwendungstechnisch üblichen Werte ausgedehnt, um deutliche Änderungen der Eigenschaften zu provozieren.

Im Falle der Additive, die in fester Form vorlagen (z. B. die Geliermittel), erfolgte die Dosierung direkt durch Einwiegen einer entsprechenden Menge in Dieselöl. Um homogene Lösungen zu erhalten, wurden die Proben wiederum bei ca. 60 °C temperiert. Der anwendungstechnisch relevante Konzentrationsbereich wird nach oben wiederum dadurch begrenzt, dass das Additiv bei Raumtemperatur ausfällt.

## 3.2 Untersuchungsmethoden

### 3.2.1 Sedimentation

Um die Leistungsfähigkeit der untersuchten Additive zu quantifizieren, wurden die kristallhaltigen Dieselöle über einen längeren Zeitraum im Gravitationsfeld der Erde stehengelassen. Dazu wurden die Proben zunächst in einem Badkryostat von Raumtemperatur bis auf 10 K über dem CP abgekühlt. Die anschließende Temperaturerniedrigung auf 10 K unter dem CP erfolgte mit einer konstanten Kühlrate von 0.3 K/min. Nach Erreichen der Zieltemperatur blieben die Proben unter isothermen Bedingungen stehen. Die Bestimmung des gebildeten Sedimentvolumens erfolgte dann nach 10 h bzw. nach 96 h (= 4 Tage), wobei die Proben kurzzeitig aus der Badflüssigkeit genommen werden mussten. Da besonders in den lockeren Sedimenten der nadelförmigen Partikel durch die sofort einsetzende Erwärmung enorme Turbulenzen entstanden, musste diese Bestimmung möglichst schnell erfolgen. In Einzelfällen blieben dafür nur ca. 5 s. Wie man sich jedoch leicht veranschaulichen kann, ist für die Berechnung des Sedimentanteils nur das Verhältnis der Sedimenthöhe zur Höhe der gesamten Probe wichtig. Diese eindimensionale Messung ist sehr schnell durchführbar.

Neben dem Sedimentvolumen besitzt jedoch auch das Aussehen der überstehenden Ölphase eine wichtige Aussagekraft bezüglich der Leistungsfähigkeit des Additivs. Geht man von einem konstanten Volumenbruch der Kristalle aus, so bedeutet ein geringes Sedimentvolumen bei gleichzeitig klarem Überstand, dass es sich um einen kompakten Niederschlag mit hoher Packungsdichte handelt. Wie in Abschnitt 2.3.5 beschrieben wurde, sind dazu nur Teilchen mit relativ geringer Anisometrie in der

Lage. Der gegenteilige Fall ist ein lockeres voluminöses Sediment mit trübem Überstand. Hier lassen sich die Teilchen leicht redispergieren, was für die Anwendung von großer Bedeutung ist. Darüberhinaus lässt der trübe Überstand darauf schließen, dass es durchaus auch sehr kleine Teilchen gibt, die dispergiert bleiben. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass ein großes Sedimentvolumen positiver zu bewerten ist als ein kleines. Bewirkt ein Additiv einen trüben Überstand, so muss die Beurteilung besser ausfallen als bei einer klaren Ölphase. Der Idealfall ist selbstverständlich keinerlei Sedimentation, d. h. ein einheitlich trübes Öl. Abb. 3.4 stellt diese Zusammenhänge nochmals anhand einiger Beispiele dar.

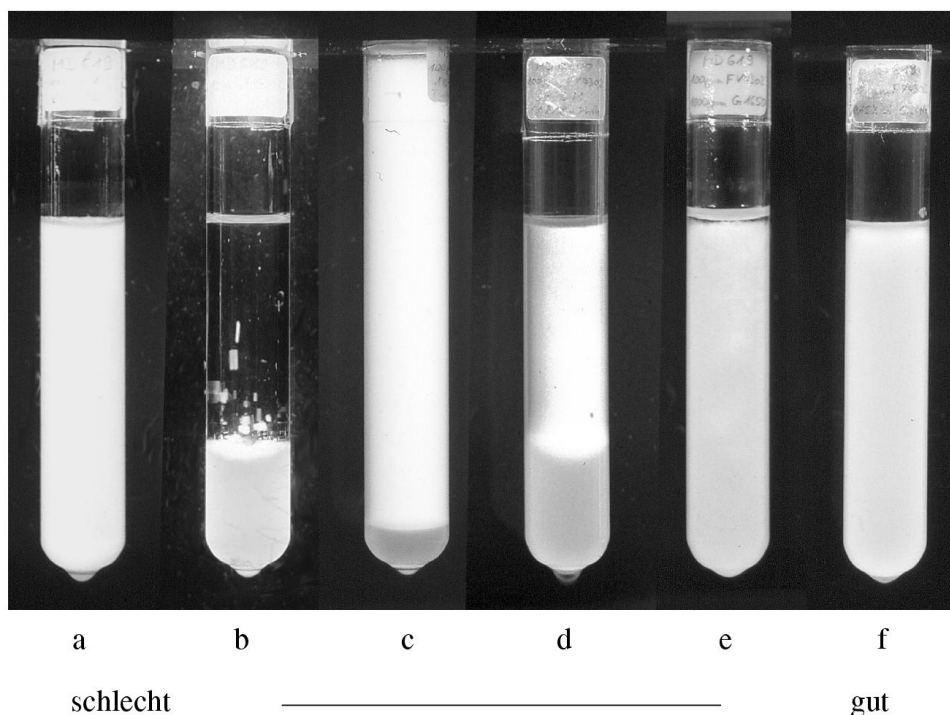


Abb. 3.4: Typische Ergebnisse von Untersuchungen zur Sedimentation von Paraffinkristallen, zur Kontrastverbesserung zwischen gekreuzten Polfiltern betrachtet; (a) additivfreies Öl, geliert, kein Sediment; (b) Öl mit FV, Sediment mit klarem Überstand; (c) sehr wenig kompaktes Sediment mit trübem Überstand; (d) lockeres voluminöses Sediment mit trübem Überstand; (e) Sediment nimmt fast das gesamte Probenvolumen ein, sehr wenig klarer Überstand; (f) stabile Dispersion, fließfähig

Die Anreicherung der Kristalle am Gefäßboden führt zu lokalen Unterschieden bezüglich des CP innerhalb der Probe. Bei klar abgegrenzten Sedimenten hat die Phase am Boden einen deutlich höheren CP als die überstehende Ölphase. Dies nutzt man in den Entwicklungslabors der petrochemischen Industrie zur quantitativen Beurteilung von Additiven [30,27,29,9]. Im Idealfall sind die beiden CP-Werte identisch. Diese Me-

thode konnte aufgrund der Vielzahl der untersuchten Proben in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kommen.

### 3.2.2 Rheologie

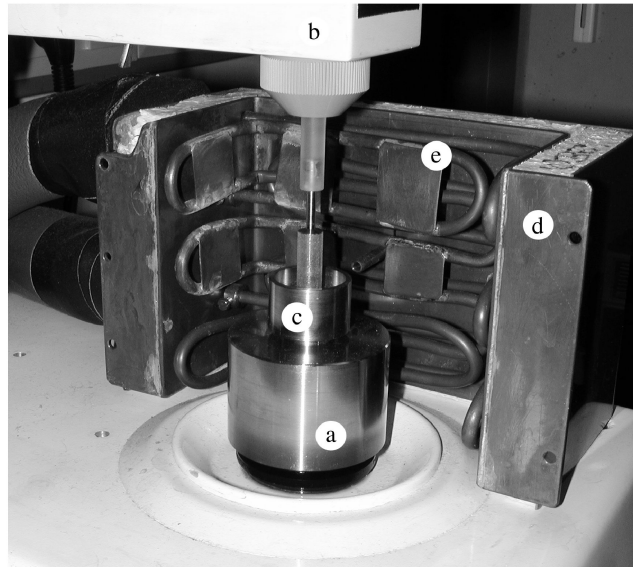
Die besonderen Anforderungen, die das Thema dieser Arbeit an den Temperaturbereich der Messmethoden stellt, konnten a priori von keinem der zur Verfügung stehenden Rheometer erfüllt werden. Die notwendigen Anpassungen und Umbaumaßnahmen wurden an einem Contraves *Low Shear 30* vorgenommen. Die Hauptaufgabe bestand darin, die Probe im Rheometer kontrolliert bis etwa  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperieren zu können. Gleichzeitig sollte in diesem Temperaturbereich die Luftfeuchtigkeit von der Probe ferngehalten werden, um Kondensationseffekte zu vermeiden.

Zur Lösung dieses Problems wurde die eigentliche Messeinheit des Rheometers von einer isolierten Kammer umschlossen. Um den Temperaturgradient zwischen der Probe und der Luft in der Kammer möglichst gering zu halten, wurde die Atmosphäre mit Hilfe metallischer Kühlschlangen an den Wänden der Kammer abgekühlt. Die Luftfeuchtigkeit innerhalb der Kammer konnte hinreichend niedrig gehalten werden, indem diese noch vor Beginn der Abkühlung mit wasserfreier Reinstluft gespült wurde. Restliche Wasserspuren schlugen sich auf den Kühlschlangen nieder. Der Aufbau des einsatzbereiten Rheometers ist im Einzelnen in Abb. 3.5 zu erkennen.

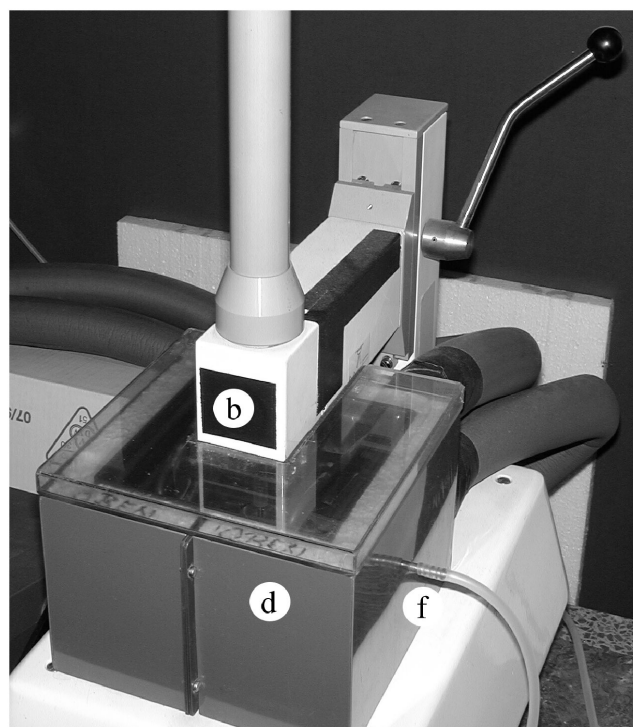
Sowohl das Messsystem als auch das Gehäuse des Rheometers bestehen aus Metall. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Metallen ist mit einem Temperaturgradient zwischen der Kryostatflüssigkeit und der Probe zu rechnen. Dieser wird umso größer, je weiter man sich von der Raumtemperatur entfernt. Um die Messungen auf einer absoluten Temperaturskala durchführen zu können, wurde die Apparatur mit Hilfe eines Thermoelements in der Probe geeicht. Die Temperaturangaben der rheologischen Messungen beziehen sich daher unmittelbar auf die Probe, nicht auf die Kryostatflüssigkeit.

Das niedrigviskose Verhalten der Dieselöle oberhalb des CP erfordert den Einsatz eines Couette-Systems. Diese Messgeometrie besteht aus zwei koaxialen Zylindern mit unterschiedlichen Radien. Die Probe wird im Spalt zwischen den beiden Zylindern deformiert. Im Fall des *Low Shear 30* rotiert der äußere Zylinder mit definierter Geschwindigkeit; der innere dient der simultanen Messung des resultierenden Drehmoments. Die Umrechnung von Winkelgeschwindigkeit und Drehmoment in die rheologisch relevanten Größen Scherrate und Schubspannung hängt von der Messgeometrie und von den rheologischen Eigenschaften der Probe ab. Grundsätzlich nimmt die Scherrate innerhalb des Spalts von innen nach außen ab. Bei Newton'schen Flüs-

sigkeiten bedeutet dies auch einen entsprechenden Gradienten der Schubspannung. Besitzt die Probe eine Fließgrenze, ist es denkbar, dass diese in der Nähe des äußeren Zylinders noch nicht überschritten ist [125, 219, 118]. Solange das Verhältnis der Zylinderradien jedoch hinreichend groß ist ( $r_i/r_a > 0.9$ ), kann man die Auswirkungen dieses Effekts auf die Messwerte vernachlässigen [118].



(a) Geöffnete Kühlkammer zur Vorbereitung der Messung



(b) Geschlossene Kühlkammer während der Messung

Abb. 3.5: Umgebautes Rheometer *Low Shear 30*, (a) mit geöffneter Kühlkammer und (b) während der Messung; a=Antriebseinheit; b=Messeinheit; c=Couette-Messsystem; d=isolierte Kühlkammer; e=Kühlschlangen; f=Reinstluft-Zufuhr

Berücksichtigt werden müssen allerdings die Effekte, die nur in Suspensionen auftreten und die Messergebnisse verfälschen können. In der Hauptsache sind dies Wandeffekte und die Sedimentation. Letztere ist naturgemäß besonders bei dünnflüssigen Suspensionen mit niedriger Fließgrenze, wie sie hier überwiegend vorliegen, zu erwarten. Die Konsequenz sind häufig zu hohe Messwerte, d. h. eine zu hohe scheinbare Viskosität [125, 217, 220, 221].

Werden dispergierte Partikel einem Schergradienten ausgesetzt, wandern sie bevorzugt in Bereiche mit kleinerer Scherrate. Folgerichtig bewegen sie sich im Couette-System vom inneren Zylinder weg. Dies kann dazu führen, dass sich an der Oberfläche des inneren Zylinders ein dünner teilchenfreier Ölfilm entwickelt. Im Extremfall misst man dann nur die Viskosität dieser dünnen Schicht, die naturgemäß niedriger liegt als die Viskosität der Suspension [217, 118, 220, 222, 223, 130]. Da die Relevanz dieses Wandschlupfs mit der Scherrate zunimmt, kann man das Problem mit sehr kleinen Schergeschwindigkeiten umgehen. Eine weitere Maßnahme, die auch hier zur Anwendung kam, ist das Aufräumen der Zylinderoberflächen [217]. In Abb. 3.6 ist die verwendete Couette-Geometrie zu erkennen. Der äußere Zylinder hat einen Radius von  $r_a = 5.0$  mm, der innere  $r_i = 4.25$  mm bei einer Länge von 20.5 mm. Auf beiden Oberflächen ist ein quadratisches Gitter der Kantenlänge 0.1 mm eingefräst. Die Aufhängung des Messkörpers ist aus Kunststoff gefertigt, um einen unkontrollierten Wärmefluss über den Schaft in die Probe zu verhindern. Die Scherraten, die an dieser Apparatur zugänglich sind, erstrecken sich über einen Bereich von  $0.01\text{--}70\text{ s}^{-1}$ . Da für die Stabilisierung der dispergierten Paraffinkristalle im Wesentlichen die Eigenschaften der Suspension in der Ruhe von Interesse sind, wurden die Messungen grundsätzlich bei sehr niedrigen Schergeschwindigkeiten durchgeführt. Da das Rheometer speziell für niedrige Scherraten und Schubspannungen konzipiert wurde, endet der Messbereich nach oben hin bei ca. 1.5 Pa bzw. 75 Pa s. Dies hat zur Folge, dass gelierte Proben, die unter ihrem eigenen Gewicht nicht mehr fließen, mit dem *Low Shear 30* nicht untersucht werden können.

An diesem scherratenkontrollierten Rheometer können je nach Fragestellung unterschiedliche Messprogramme durchgeführt werden. Zur Bestimmung des CP wurde die jeweilige Probe im Rheometer mit konstanter Kühlrate von  $0.2\text{ K/min}$  abgekühlt. Gleichzeitig wurde bei konstanter Schergeschwindigkeit die resultierende Schubspannung in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Als Ergebnis dieser Messung erhält man die scheinbare Viskosität als Funktion der Temperatur. Der CP äußert sich durch einen sprunghaften Viskositätsanstieg. Bei extrem niedrigen Scherraten kann die gemessene Schubspannung unterhalb des CP in guter Näherung mit der Fließgrenze gleichgesetzt werden, sodass diese Messung noch eine weitere wichtige Information



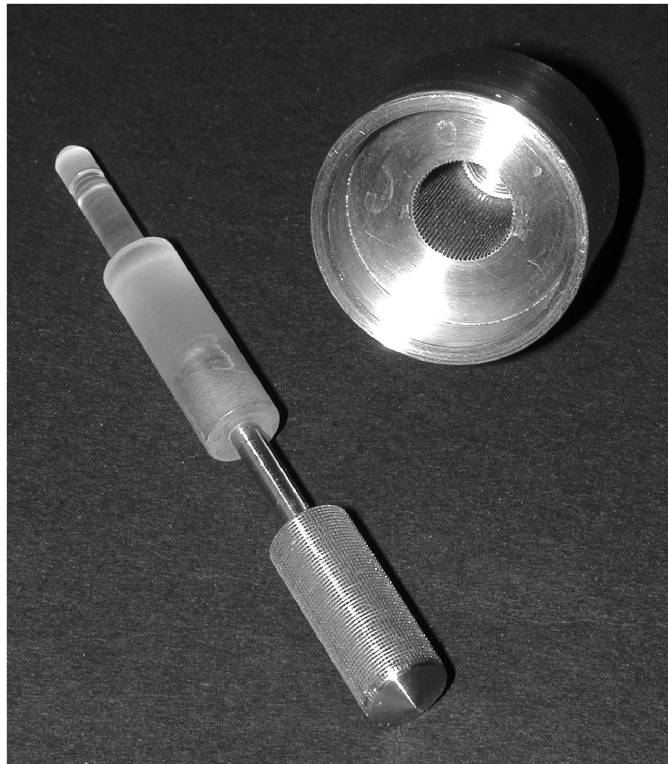


Abb. 3.6: Couette-System für die Messung paraffinhaltiger Dieselöle bei tiefen Temperaturen; die Oberflächen sind aufgeraut

liefert.

Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 diskutiert wurde, sind paraffinhaltige Dieselöle häufig thixotrop. Die experimentelle Untersuchung dieser Eigenschaft ist nicht trivial [224, 225]. Als qualitativer Nachweis diente zunächst eine Hysterese der Schubspannung als Funktion der Scherrate. Für diese Messung wurde die Probe im Rheometer ohne Scherung bis zu der gewünschten Temperatur unterhalb des CP abgekühlt. Anschließend wurde eine lineare Scherratenrampe zuerst aufsteigend und dann in umgekehrter Richtung durchlaufen. Bei thixotropen Eigenschaften liegt die Fließkurve bei steigender über jener bei sinkender Schergeschwindigkeit.

Bei gelierten Proben lässt das elastische Verhalten unterhalb der Fließgrenze Rückschlüsse auf die innere Struktur zu und ist deshalb von besonderem Interesse. Die Anforderung an die Messmethode, die Struktur der Probe nicht zu zerstören, kann nur durch eine oszillierende (sinusförmige) Deformation unterhalb der Fließgrenze erfüllt werden. Bei ideal elastischen Eigenschaften liegen die anregende Deformation und die resultierende Schubspannung in Phase; bei rein viskosem Verhalten beobachtet man eine Phasenverschiebung von  $90^\circ$ . Bei viskoelastischen Systemen liegt die Phasendifferenz zwischen diesen beiden Grenzwerten.

Mit der Frequenz der Anregung  $\omega$  ändert sich die Antwort des Systems. Quanti-



tativ wird dies mit Hilfe des komplexen Moduls  $G^*$  beschrieben, der sich aus dem Speichermodul  $G'$  und dem Verlustmodul  $G''$  zusammensetzt.

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega) \quad (3.1)$$

Im konkreten Fall eines Bingham-Körpers, dem einfachsten Modell des Gelzustands, lassen sich  $G'$  und  $G''$  explizit berechnen.

$$G'(\omega) = \text{konst.} \quad (3.2)$$

$$G''(\omega) = \omega \cdot \eta \quad (3.3)$$

Ein Gel zeichnet sich dadurch aus, dass der Speichermodul um mindestens eine Größenordnung über dem Verlustmodul liegt. Im Solzustand sind die Verhältnisse umgekehrt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, den Sol-Gel-Übergang durch Messung der Module zu bestimmen [194, 209, 216, 206, 190].

In Analogie zum komplexen Modul lässt sich eine komplexe Viskosität  $\eta^*$  definieren.

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega) \quad (3.4)$$

Zwischen  $G^*$  und  $\eta^*$  besteht folgender Zusammenhang:

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i \omega} = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (3.5)$$

Im rheologischen Experiment misst man den Betrag der komplexen Viskosität, die sich aus den beiden realen Anteilen  $G'$  und  $\eta'$  zusammensetzt.

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2(\omega) + \left(\frac{G'(\omega)}{\omega}\right)^2} \quad (3.6)$$

Da das umgebaute Rheometer *Low Shear 30* nicht mehr für oszillierende Messungen geeignet ist, wurde hier auf das schubspannungskontrollierte *CS 10* der Fa. Bohlin zurückgegriffen. Zur Erhöhung der Messempfindlichkeit wurde ein Doppelspalt-Messsystem verwendet. Der Nachteil dieser Apparatur ist, dass die Temperierung der Probe nur bis etwa 0 °C möglich ist. Dementsprechend konnten hier nur Proben untersucht werden, deren Gelpunkt über dieser Temperatur liegt.

Angesichts der experimentellen Gegebenheiten war es im Einzelfall schwierig, allein mit rheologischen Messungen zwischen gelierten und ungelierten Proben zu unterscheiden. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 dargestellt, genügt bei entsprechend kleinen Kristallen schon eine sehr kleine Fließgrenze, – die möglicherweise visuell nicht erkennbar ist, – um die Sedimentation zu verhindern. Um einen weiteren Anhaltspunkt zu

haben, wurde bei Bedarf ein einfaches Experiment durchgeführt, das im Folgenden als ‚Luftblasentest‘ bezeichnet wird. Damit lässt sich indirekt die Gelierung nachweisen. Die Probe wurde auf eine Temperatur unterhalb des vermuteten Gelpunkts abgekühlt. Anschließend wurden durch starkes Schütteln kleine Luftblasen in das Öl eingebracht. Für diese Luftblasen gelten prinzipiell auch die Gesetze der Sedimentation, wobei sie im Gegensatz zu den Paraffinkristallen aufgrund ihrer kleineren Dichte in einer normalen Flüssigkeit nicht sedimentieren, sondern aufräumen und schließlich an der Oberfläche verschwinden. Im Fall einer Gelierung würden die Luftblasen in der Flüssigkeit festgehalten werden. Mit der Annahme, dass man einzelne Luftblasen mit einem Durchmesser von  $100\text{ }\mu\text{m}$  noch mit dem bloßen Auge erkennen kann, ist nach Gl. 2.38 eine Fließgrenze von mindestens  $550\text{ mPa}$  notwendig. Da sichtbare Luftblasen im allgemeinen größer als die Kristalle sind und eine größere Dichtedifferenz zum Öl aufweisen, liegt dieser Wert um mindestens eine Größenordnung über der Fließgrenze, die für die Stabilisierung der Suspension notwendig ist. Beobachtet man also, dass die Luftblasen über längere Zeit im Öl fixiert bleiben, kann man davon ausgehen, dass die Fließgrenze auch für die Dispergierung der Paraffinkristalle ausreicht. Umgekehrt bedeutet das Verschwinden der Luftblasen aber nicht, dass die Sedimentation der Paraffinkristalle nicht durch eine Fließgrenze verhindert wird. Insofern kann dieses Experiment nur qualitative Hinweise liefern.

### 3.2.3 Wärmeflusskalorimetrie

Mit kalorimetrischen Methoden lassen sich Phasenübergänge untersuchen, die mit einer hinreichend großen Enthalpieänderung einhergehen. Die DSC (engl. Differential Scanning Calorimetry), die hier zum Einsatz kam, zählt zu den isothermen Methoden. Die Temperaturen der zu untersuchenden Probe und einer Referenz gleicher Wärmekapazität werden permanent angeglichen, sodass auch bei einem Phasenübergang in der Probe kein Temperaturunterschied entsteht. Der zusätzliche Wärmefluss, der bei einer Veränderung der Probe notwendig ist, dient als Messgröße. Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden an einer *Micro-DSC III* der Fa. Setaram durchgeführt, die einen Temperaturbereich von  $-20 - +120\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugänglich macht. Der entscheidende Vorteil dieses Gerätes liegt in dem vergleichsweise großen Probenvolumen von bis zu  $1\text{ ml}$ . Damit erreicht man eine hohe Messempfindlichkeit, sodass auch schwache Übergänge in Lösungen erkennbar sind. Das thermische Rauschen der Apparatur beträgt  $15\text{ }\mu\text{W}$ . Ein Messsignal, das sich mindestens um diesen Betrag von der Grundlinie unterscheidet, kann als Phasenübergang interpretiert werden. Grundsätzlich unterscheidet man Übergänge erster und zweiter Ordnung. Ein Übergang erster Ordnung zeigt sich in der Auftragung des Wärmeflusses gegen die Temperatur als Peak; die Grundlinien vor und nach dem Übergang sind idealerweise identisch. Klassische Beispiele sind das Schmel-

zen eines Kristalls und das Lösen eines kristallinen Feststoffs in einem Lösungsmittel. Im Gegensatz dazu verläuft das Messsignal bei Übergängen zweiter Ordnung stufenförmig; die Grundlinien vor und nach dem Übergang sind gegeneinander verschoben. Ein typisches Beispiel ist der Glasübergang von Polymeren. Da sich diese Arbeit mit Kristallisationsprozessen in Lösung beschäftigt, spielen nur Phasenübergänge erster Ordnung eine Rolle. Auch die Gelbildung, die letztlich auf einer Kristallisation beruht, liefert Signale erster Ordnung [197, 190, 193].

Den Fragestellungen dieser Arbeit entsprechend wurden die Ergebnisse wie bei den anderen Methoden meistens durch Abkühlen der Proben gewonnen. Dies ist insofern ungewöhnlich, als man das thermodynamische Gleichgewicht (z. B. den Schmelzpunkt eines Feststoffs) nur durch Heizkurven bestimmen kann. Wie die Theorie der Kristallisation (Abschnitt 2.4.1) erwarten lässt, beobachtet man beim Abkühlen immer eine Unterkühlung der Schmelze bzw. Lösung unter das thermodynamische Gleichgewicht. Kühlkurven liefern deshalb den CP eines Dieselöls, jedoch keinen Gleichgewichtszustand. Untersuchungen von Létoffé et al. haben gezeigt, dass die Bestimmung des CP mittels DSC der klassischen optischen Methode äquivalent ist [31, 226, 9]. In diesem Punkt ist die DSC den anderen Methoden hinsichtlich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit sogar überlegen [61], sodass sie in dieser Arbeit als Routinemethode für die CP-Bestimmung zum Einsatz kam.

Aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den Paraffinmolekülen im Kristall erhebt sich am CP ein intensives exothermes Signal aus der Basislinie. Da die Lösung bis zur Keimbildung übersättigt ist, geschieht die Paraffinabscheidung zu Beginn sehr schnell. Deshalb bildet sich zunächst ein Peak aus, wie er für Übergänge erster Ordnung typisch ist. Die Kristallisation wird jedoch mit sinkender Temperatur nicht beendet. Die ausgefallene Paraffinmenge nimmt im zugänglichen Temperaturbereich kontinuierlich zu. Folgerichtig wird das eigentliche Signalende nie erreicht, d. h. die Basislinie ist nur bei Temperaturen oberhalb des CP sichtbar. Dies hat Konsequenzen für die quantitative Auswertung der Messdaten.

Grundsätzlich lässt sich aus einem DSC-Signal die Masse der ausgefallenen Kristalle berechnen, indem man den Peak zwischen Messkurve und Basislinie integriert [3, 4, 28, 58, 227, 61, 40, 36, 9, 54]. Das Integral entspricht der Wärmemenge  $\Delta Q$ , die in der Probe umgesetzt wurde und ist der Masse  $m$  der Kristalle direkt proportional. Es gilt:

$$m = \frac{\Delta Q}{\Delta H} \quad (3.7)$$

Für die Enthalpie  $\Delta H$  ist im Fall reiner Kristalle die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  und im Fall einer Lösung die Lösungsenthalpie  $\Delta H_L$  einzusetzen. Schmelztemperatur und -

enthalpie reinkettiger Alkane nehmen naturgemäß mit der Molmasse zu. Für langkettige Paraffine lassen sie sich wie folgt berechnen [37, 10]:

$$T_m[K] = 143.15 + 13.559 n - 0.3185 n^2 + 2.8 \cdot 10^{-3} n^3 \quad (3.8)$$

$$\Delta H_m [\text{kJ/mol}] = -34.814 + 7.400 n - 0.2376 n^2 + 3.6 \cdot 10^{-3} n^3 \quad (3.9)$$

Die Lösungsenthalpie reinkettiger n-Alkane ist im Allgemeinen etwas kleiner als die Schmelzenthalpie [54, 228]. Die Abhängigkeit von der Kettenlänge verschwindet mit zunehmender Molmasse allmählich [14]. Die Lösungsenthalpie von Alkanmischungen ist – bezogen auf die Masse – kleiner als diejenige eines reinen Alkans [226]. Für den konkreten Fall einer Kettenlängenverteilung in Dieselöl haben Létoffé et al. die Temperaturabhängigkeit der Lösungsenthalpie wie folgt bestimmt [31, 229]:

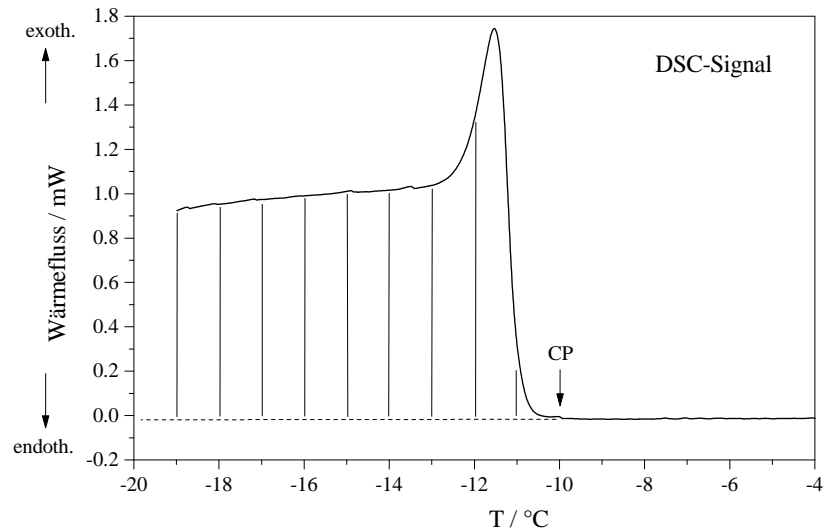
$$\Delta H_L [\text{J/g}] = 197 + 0.4489 T - 1.605 \cdot 10^{-2} T^2 - 8.111 \cdot 10^{-5} T^3 \quad T \text{ in } ^\circ\text{C} \quad (3.10)$$

Damit lässt sich das DSC-Signal der Paraffinkristallisation als Funktion der Temperatur integrieren. Zweckmäßigerweise wird die Messkurve entlang der Temperaturachse in äquidistante Segmente unterteilt. Für jedes Segment werden dann die Lösungsenthalpie  $\Delta H_L$  und das Integral  $\Delta Q$  nach der Trapezregel numerisch berechnet. Die Menge der ausgefallenen Paraffine entspricht der Summe aller Teilintegrale. Abb. 3.7 soll diese Methode veranschaulichen.

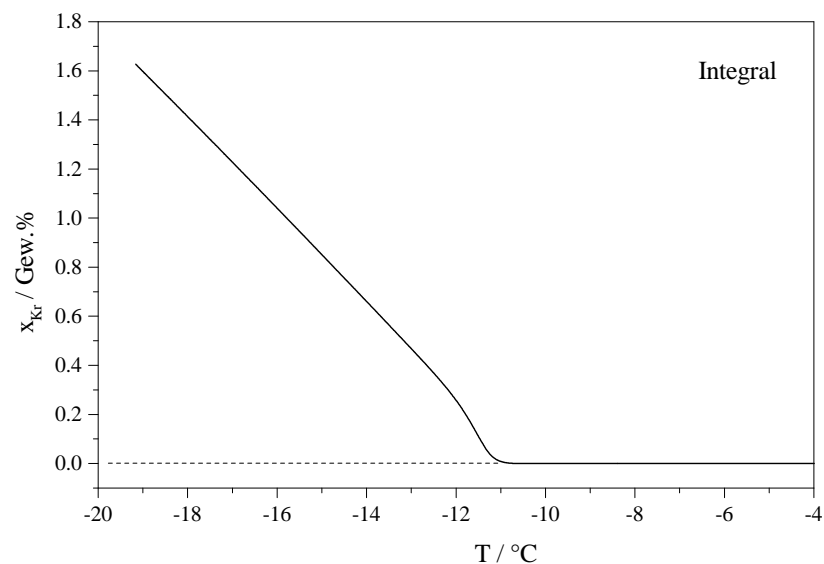
### 3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist für die Problematik der vorliegenden Arbeit die höchstauflösende optische Methode zur Untersuchung von Form und Größe der Paraffinkristalle. Diese müssen zunächst aus dem Dieselöl isoliert werden. Aufgrund der Empfindlichkeit der Kristalle gegen Erwärmung müssen alle Arbeitsschritte bis zum Bilddokument bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk liegt hier nicht auf der Technik der Untersuchungsmethode, sondern auf der Probenpräparation. Die beschriebene Vorgehensweise erfolgt in Anlehnung an die Patentliteratur [3, 4, 28, 58].

Zunächst wurde die Probe auf eine Temperatur unterhalb des CP abgekühlt. Das Abtrennen der Kristalle gelang über einen gekühlten Membranfilter, wobei der Vorgang mit einer Vakuumpumpe unterstützt wurde. Wie an der gelblichen Färbung zu erkennen war, enthielt der gewonnene Filterkuchen noch große Mengen der öligen Phase. Er wurde deshalb solange mit gekühltem Methylethylketon gewaschen, bis nur noch mattweiße Kristalle übrig waren. Diese wurden in Schraubdeckelgläschen überführt und bis



(a) Messsignal



(b) Integral des DSC-Signals

Abb. 3.7: Methode zur Bestimmung des Kristallgehalts aus DSC-Messungen; (a) das Messsignal wird unterhalb des CP in äquidistante Temperaturschritte unterteilt, die einzeln numerisch integriert werden; (b) das Integral liefert den Gewichtsanteil an Kristallen  $x_{Kr}$  als Funktion der Temperatur

zur weiteren Verwendung im Gefrierschrank bei  $-18\text{ °C}$  aufbewahrt. Die Vorbereitungen für die REM-Aufnahmen erfolgten in einer Isolierbox, die zuvor mit Trockeneis auf ca.  $-30\text{ °C}$  abgekühlt wurde. Die Trockeneisatmosphäre hat den zusätzlichen Vorteil,

dass sie aufgrund der hohen Dichte von gasförmigem CO<sub>2</sub> nicht entweicht und so den Niederschlag von Luftfeuchtigkeit auf der Probe verhindert. Abschließend wurde die Probe in einer gekühlten Schleuse des Elektronenmikroskops bei ca.  $-150^{\circ}\text{C}$  mit Gold bedampft und schließlich dem Elektronenstrahl ausgesetzt. Die Bilder konnten wahlweise herkömmlich oder digital aufgenommen werden.

### 3.2.5 Lichtmikroskopie

Da die Probenpräparation für die Rasterelektronenmikroskopie sehr zeitaufwändig und fehleranfällig ist und für die Vielzahl der Proben nicht genügend Messzeit zur Verfügung stand, wurde für die Mehrzahl der Proben auf die Lichtmikroskopie ausgewichen. Das Auflösungsvermögen der Lichtmikroskopie bleibt aufgrund der größeren Wellenlänge deutlich hinter der REM zurück. Auch bei Verwendung einer hochwertigen Optik sind Strukturen jenseits des  $\mu\text{m}$ -Bereichs nicht mehr auflösbar. Dies reicht jedoch aus, um eine Vorstellung von der Form und Größe der Paraffinkristalle zu bekommen. Das größte technische Problem bei dieser Methode ist die Kondensation der Luftfeuchtigkeit auf der Probe.

Die Aufnahmen wurden an einem Zeiss *LSM 510* im Durchlichtmodus gemacht. Die jeweilige Probe wurde bei Raumtemperatur in ein Microslide (Schichtdicke  $100\ \mu\text{m}$ ) überführt. Dieses Präparat wurde dann in einer Temperierkammer Linkam Scientific *LTS 350* mit einer Kühlrate von  $0.5\ \text{K}/\text{min}$  auf die gewünschte Temperatur unterhalb des CP gebracht. Die Kühlung erfolgte dabei durch einen kalten N<sub>2</sub>-Strom, sodass gleichzeitig die Luftfeuchtigkeit aus der Kammer verdrängt wurde. Der Boden und der Deckel der Kammer enthalten Glasfenster, die die Beobachtung der Probe unter dem Mikroskop ermöglichen. Diese Methode vermeidet die aufwändige Trennung der Kristalle von der Ölphase und ist verglichen mit der REM nicht nur deutlich schneller, sondern auch weniger fehleranfällig. Die Kristalle werden so beobachtet, wie sie im Öl entstehen, d. h. man bekommt hier zusätzlich Informationen über die Abstände der Kristalle untereinander.

### 3.2.6 Röntgenbeugung

Die Beugung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben ermöglicht die Bestimmung der Kristallstruktur. Grundsätzlich unterscheidet man die Beugung an Einkristallen, die die Position jedes einzelnen Atoms liefert, von der Beugung an Pulverproben. Da es äußerst schwierig ist, von Paraffinen Einkristalle zu züchten [78, 85], spielen hier nur Pulverdiffraktogramme eine Rolle. Diese haben nicht den gleichen Informationsgehalt wie Einkristallaufnahmen, lassen jedoch zumindest die Bestimmung von Symmetrie und Größe der Elementarzelle zu. Diese Information ist für die Problemstellung der

vorliegenden Arbeit ausreichend.

n-Alkane und deren Mischungen haben nur einen schwachen Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlung, da sie keine schweren Elemente enthalten [79, 89]. Brauchbare Signal-Rausch-Verhältnisse lassen sich nur mit sehr langen Messzeiten ( $> 10$  h) erzielen. Die geringe Symmetrie und das große Volumen der Elementarzelle langkettiger Paraffine haben zur Folge, dass das Beugungsmuster viele Reflexe enthält, die sich gegenseitig überlagern [83, 85, 89]. Für Reflexe im Bereich großer Winkel ( $2\theta > 34^\circ$ ) sind oft mehrere Indizierungen möglich [79]. Verwertbare Informationen gewinnt man deshalb nur im Bereich kleinerer Winkel [89]. Dort liegen die besonders intensiven Reflexe der c-Achse, sodass sich diese Gitterkonstante recht gut bestimmen lässt [43, 78]. Da die Kristalle in Dieselöl aus verschiedenen Kettenlängen zusammengesetzt sind, entsprechen die berechneten Gitterkonstanten der Elementarzelle eines virtuellen Alkans mittlerer Kettenlänge [42].

Da die Paraffinkristalle eine orthorhombische Kristallstruktur der Symmetrie  $Pbcm$  besitzen, müssen die Reflexe (hkl) den Bedingungen in Tab. 3.6 genügen [74, 47, 98, 76, 15, 73]. Mögliche Indizierungen für Reflexe im kleinen Winkelbereich sind demzufolge (002)–(0010), (111), (113), (020), (022) und (121). Plättchenförmige Kristalle erhalten jedoch durch die Fixierung auf dem Probenträger unter Druck eine extreme Vorzugsorientierung. Es ist deshalb durchaus möglich, dass einzelne Reflexe mangels Intensität nicht im Beugungsmuster auftauchen [78, 89]. Dies erschwert die Analyse zusätzlich.

Tab. 3.6: Sichtbare Reflexe der Paraffinkristalle

h k l	Bedingung
0 0 l	$l = 2n$
0 k 0	$k = 2n$
h 0 0	keine
0 k l	$k = 2n$
h 0 l	$l = 2n$
h k 0	keine
h k l	keine

Die hier vorgestellten Messungen wurden am Lehrstuhl für Kristallographie an einem Philips *X'Pert* durchgeführt. Die Röntgenquelle dieses Geräts emittiert Cu- $K_\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Wie bei allen anderen Methoden war auch hier die Kontrolle der Proben temperatur das zentrale Problem. Das Isolieren der Kristalle aus dem Öl wurde analog Abschnitt 3.2.4 durchgeführt. Die Kristalle wurden in den vorgekühlten Probenhalter gepresst, der umgehend in eine gekühlte Kammer inner-

halb der Röntgenapparatur überführt wurde. Die Temperatur innerhalb der Kammer konnte während der gesamten Messung durch eine Kombination von N<sub>2</sub>-Kühlung und Gegenheizen kontrolliert werden.

### 3.2.7 GC-MS

Diese Methode dient zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Paraffine in den isolierten Kristallen sowie im ursprünglichen Öl. Für die Analysen stand am Lehrstuhl für Hydrologie ein *HP5890 GC / HP5970 MSD* mit einer 30 m-Säule (J&W Scientific) zur Verfügung.

Das Abtrennen der Ölphase von den Kristallen wurde bereits in Abschnitt 3.2.4 beschrieben. Von der zu untersuchenden Probe wurde eine Lösung von 100 mg/l in Cyclohexan p. a. hergestellt. Diese Lösung wurde im Gaschromatograph aufgetrennt und die einzelnen Komponenten im Massenspektrometer nachgewiesen. Man erhält für jedes einzelne n-Alkan einen Peak, wobei die Elutionszeit etwa linear mit der Kettenlänge zunimmt. Die Fläche eines Peaks ist direkt proportional zu der nachgewiesenen Paraffinmenge. Somit erhält man durch Integration aller Signale die Kettenlängenverteilung. Die mittlere Kettenlänge  $\bar{n}$  lässt sich berechnen gemäß

$$\bar{n} = \sum_i x_i \cdot n_i \quad (3.11)$$

Dabei sind  $n_i$  die Anzahl an C-Atomen der jeweiligen Komponente und  $x_i$  deren Anteil an der Gesamtmenge.



# Kapitel 4

## Einfluss von Fließverbesserern auf die Paraffinkristallisation

### 4.1 Additivfreies Dieselöl

Die Eigenschaften der hier untersuchten Kraftstoffe hinsichtlich der Paraffinkristallisation entsprechen den Erwartungen gemäß Abschnitt 2.1. Unterhalb des CP wachsen große plättchenförmige Kristalle, die zu einer Kartenhausstruktur aggregieren und somit das Öl gelieren. Dieser Zustand ist über sehr lange Zeit stabil; eine Ansammlung von Sediment am Gefäßboden ist zu keinem Zeitpunkt beobachtbar. Die Kettenlängenverteilung der Kristalle wurde für zwei Dieselöle exemplarisch ermittelt. Wie in Abb. 4.1 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Verteilungen nur geringfügig voneinander, obwohl die CPs der beiden zugrundeliegenden Öle deutlich voneinander abweichen. MD474 besitzt einen CP von  $+4.3\text{ °C}$ . Für die isolierten Kristalle findet man eine mittlere Kettenlänge von  $\bar{n} = 23.0$  bei  $T = -4\text{ °C}$  und von  $\bar{n} = 21.4$  bei  $T = -11\text{ °C}$ . Der CP von MD0200 liegt bei  $-10.7\text{ °C}$ . Die Analyse wurde hier geringfügig variiert. Das Öl wurde zunächst auf  $-13\text{ °C}$  abgekühlt und von den Kristallen befreit. Die Ölphase, die nun einen neuen CP von  $-13\text{ °C}$  hat, wurde um weitere 3 K abgekühlt und wiederum von den ‚neuen‘ Kristallen abgetrennt. Die mittleren Kettenlängen der beiden Verteilungen betragen  $\bar{n} = 21.4$  ( $-13\text{ °C}$ ) und 20.6 ( $-16\text{ °C}$ , nach Absenken des CP auf  $-13\text{ °C}$ ). Die Verteilungskurve von Kristallen, die nach direktem Abkühlen des Öls auf  $-16\text{ °C}$  isoliert wurden, liegt mit  $\bar{n} = 21.0$  systematisch dazwischen. Dieses Ergebnis bedeutet, dass man im anwendungstechnisch relevanten Temperaturbereich zwischen  $-5$  und  $-25\text{ °C}$  generell von mittleren Kettenlängen im Bereich von  $C_{20}$ – $C_{24}$  ausgehen kann, und zwar unabhängig vom CP des zugrundeliegenden Öls. Bei der Entwicklung neuer Additive zur Kontrolle der Kristallgröße sind dementsprechend Strukturelemente dieser Kettenlänge zu favorisieren. Die Cokristallisation eines Additivs erfolgt am leichtesten, wenn seine Alkylketten ‚optimal‘ in das Kristallgitter der

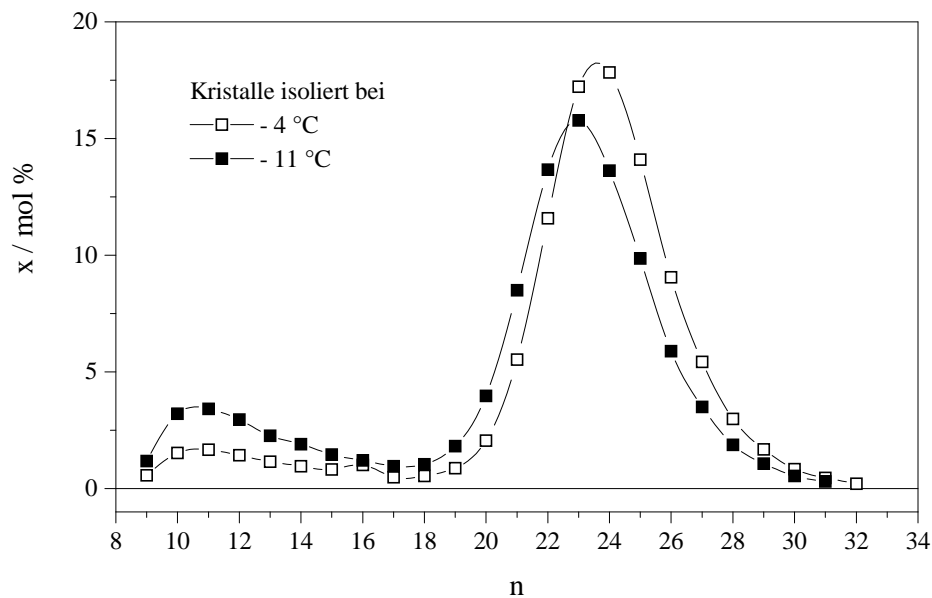
Paraffine passen.

Darüberhinaus ist festzuhalten, dass am CP nicht nur die längsten Paraffine auskristallisieren, sondern dass bei jeder Temperatur näherungsweise die gleiche Verteilung von Kettenlängen ausfällt. Offensichtlich kristallisieren also am CP auch kurze Ketten, deren Löslichkeit allein betrachtet noch nicht überschritten ist. Dies deutet auf eine starke Abweichung vom idealen Verhalten der Lösung hin. Angaben in der Literatur stützen diese Erkenntnis [43].

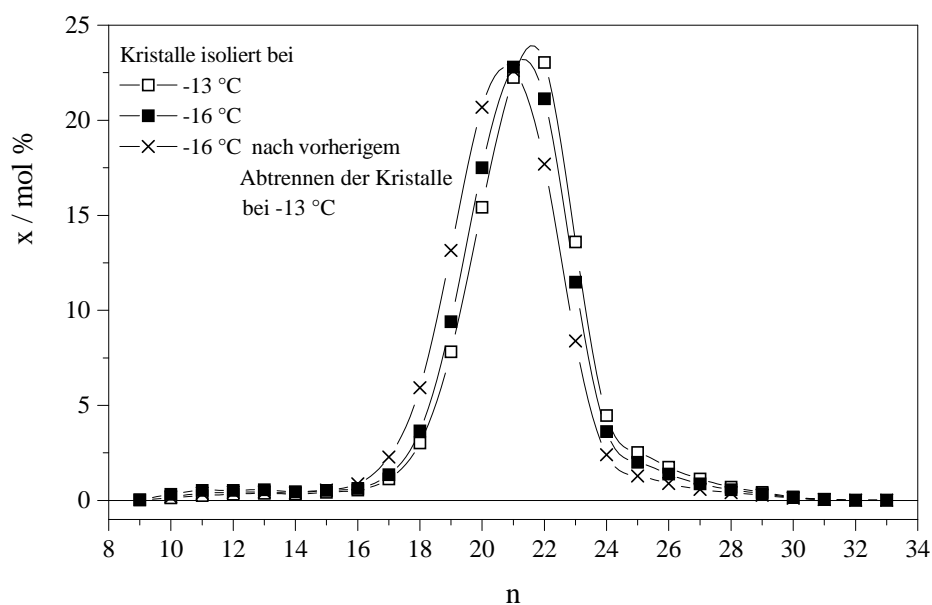
Da GC-MS nicht als Routinemethode zur Verfügung stand, wurde nach einer alternativen Methode zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge gesucht. Angesichts des bekannten Zusammenhangs zwischen Schmelzpunkt und Kettenlänge reiner n-Alkane bieten sich hier DSC-Messungen an. Die Konsistenz zwischen GC-MS und DSC wurde beispielhaft an MD619 untersucht. Abb. 4.2 a zeigt zunächst die gaschromatographisch ermittelte Kettenlängenverteilung. Der Mittelwert beträgt  $\bar{n} = 21.4$ . Das DSC-Signal der gleichen Kristalle ist in Abb. 4.2 b dargestellt. Das jeweils intensivere Signal beruht auf dem Schmelzen bzw. der Kristallisation der Paraffine. Das kleine Signal bei tieferer Temperatur wird durch den Fest-fest-Übergang der Kristalle erzeugt (vgl. Abschnitt 2.2.2). Der Offset des Schmelzpeaks bei  $T_m = 37.0^\circ\text{C}$  liefert nach Gl. 3.8 eine mittlere Kettenlänge von  $\bar{n} = 20.2$ ; die Differenz zum Ergebnis der GC-MS ist unerwartet groß. Bei Berücksichtigung des Signalendes bei  $41.0^\circ\text{C}$  erhält man jedoch mit  $\bar{n} = 21.1$  einen Wert, der im Bereich der GC-MS-Analyse liegt. Ob DSC und GC-MS bezüglich der mittleren Kettenlänge gleichwertige Informationen liefern, ist aufgrund des unsauberen Signalverlaufs schwer zu beurteilen. Die ungewöhnlich große Differenz zwischen Offset und Signalende mag im Fall der additivfreien Dieselöle daran liegen, dass das Abtrennen der Paraffinkristalle aus dem Öl hier besonders schwierig ist. In der Regel erhält man nur eine zähe Masse, die noch Spuren der flüssigen Phase enthält. Diese Ölreste erniedrigen den Schmelzpunkt der Kristalle, sodass das Ergebnis der DSC-Messung eine zu kurze Kettenlänge suggeriert. Bei der Besprechung von Proben, die diese Probleme nicht haben, wird deshalb nochmals auf diese Analyse eingegangen.

Eine weitere wesentliche Frage dieser Arbeit ist, welchen Beitrag die Rheologie leisten kann. Wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt wurde, ist das rheologische Verhalten realer Suspensionen nicht trivial. Hinzu kommen die grundsätzlichen Probleme bei der Bestimmung von Fließgrenzen mit scherratenkontrollierten Rheometern. Insofern ist zunächst der Informationsgehalt der durchgeführten rheologischen Messungen festzustellen.

Die Größen, die mit Hilfe der Rheologie bestimmbar sein sollten, sind neben der Fließgrenze und der scheinbaren Viskosität idealerweise auch der CP. Letzterer kann



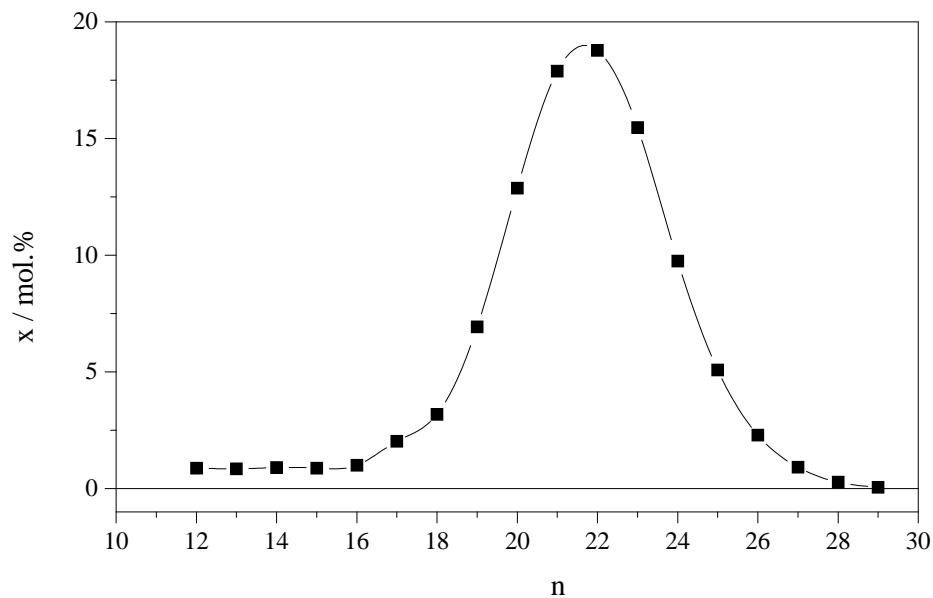
(a) Kristalle in MD474



(b) Kristalle in MD0200

Abb. 4.1: Kettenlängenverteilung von n-Alkanen in Paraffinkristallen, die (a) aus MD474 und (b) aus MD0200 bei unterschiedlichen Temperaturen unterhalb des CP isoliert wurden; alle Verteilungskurven sind normiert

auch sehr präzise durch DSC ermittelt werden. Abb. 4.3 zeigt die DSC-Kurve von MD0200 und die nahezu lineare Paraffinabscheidung als Ergebnis der Integration. Die



(a) Kettenlängenverteilung gemäß GC-MS

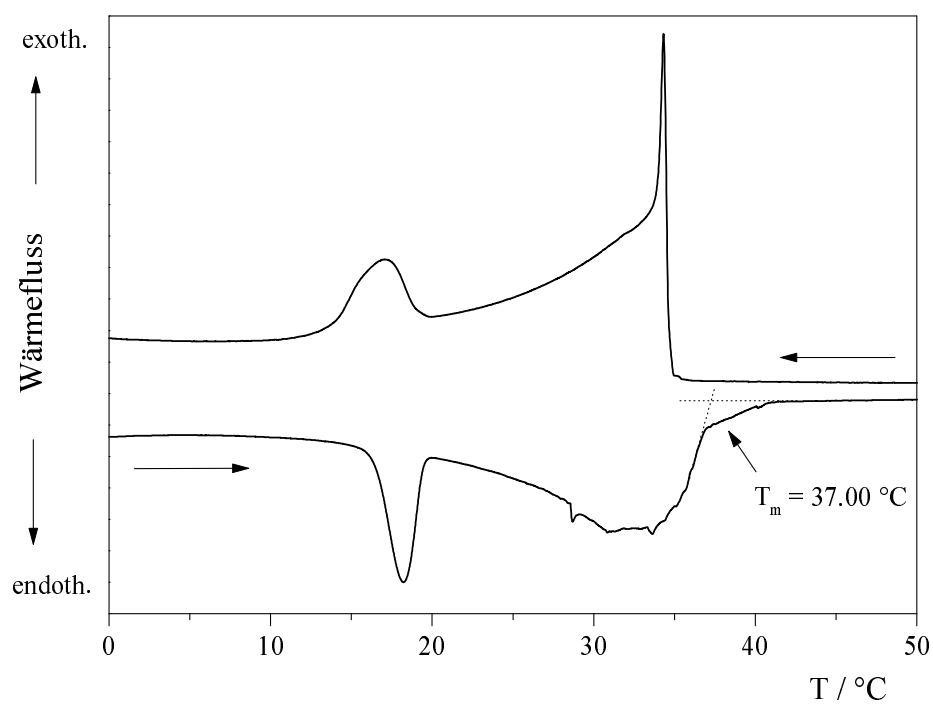
(b) DSC der isolierten Kristalle;  $dT/dt = \pm 0.2 \text{ K/min}$ 

Abb. 4.2: Untersuchung zur mittleren Kettenlänge von Paraffinkristallen, die bei  $-18 ^\circ\text{C}$  aus MD619 isoliert wurden; (a) mittels GC-MS und (b) mittels DSC

Abscheidungsrate der Paraffine beträgt 0.19 Gew.%/K. Vergleicht man den Wärmefluss beim Abkühlen und beim Aufheizen, wird die Unterkühlung erkennbar, die beim Abkühlen des Dieselöls für die Keimbildung erforderlich ist. Die Heizkurve liefert das thermodynamische Gleichgewicht für die Sättigungstemperatur der Paraffine bei  $-7.5^{\circ}\text{C}$ . Das Öl muss folglich um 3.4 K unterkühlt werden, um die Kristallisation zu initiieren.

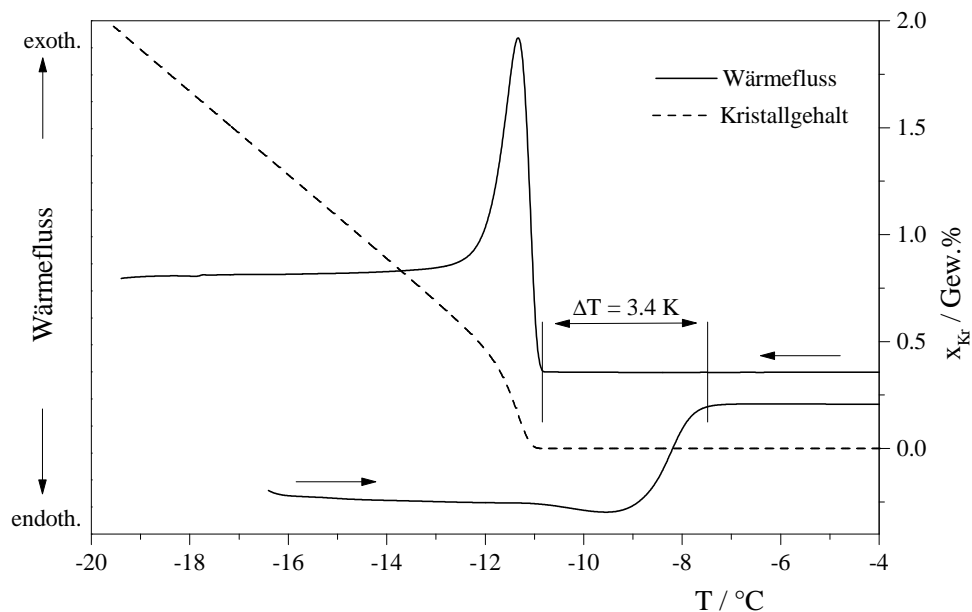


Abb. 4.3: DSC-Signal von MD0200 und daraus berechneter Gewichtsbruch an Kristallen; die Messung wurde mit  $\pm 0.2 \text{ K/min}$  durchgeführt

Der Vergleich der DSC-Messungen mit der Rheologie (Abb. 4.4) lässt eine gute Übereinstimmung hinsichtlich des CP erkennen. Die scheinbare Viskosität steigt am CP um 3–4 Größenordnungen an. Strukturen und Aggregate, die von den plättchenförmigen Paraffinkristallen gebildet werden können, stehen naturgemäß im Gleichgewicht mit der Scherströmung. Je kleiner die Scherrate ist, desto vollständiger können sich die Strukturen ausbilden. Die erkennbare Abnahme der scheinbaren Viskosität mit steigender Scherrate ist insofern qualitativ erklärbar.

Um nur den CP zu ermitteln, sind die rheologischen Messungen technisch zu aufwändig. Es stellt sich die Frage, ob der Verlauf der scheinbaren Viskosität auch quantitativ verstanden werden kann. Wie in Abschnitt 2.3.3 diskutiert wurde, hängt die Viskosität einer Suspension nicht nur vom Volumenbruch, sondern auch von der Form der Teilchen ab. Die Bestimmung beider Parameter allein aus der Viskosität ist deshalb unmöglich. Der Volumenbruch der Kristalle lässt sich jedoch aus DSC-Kurven

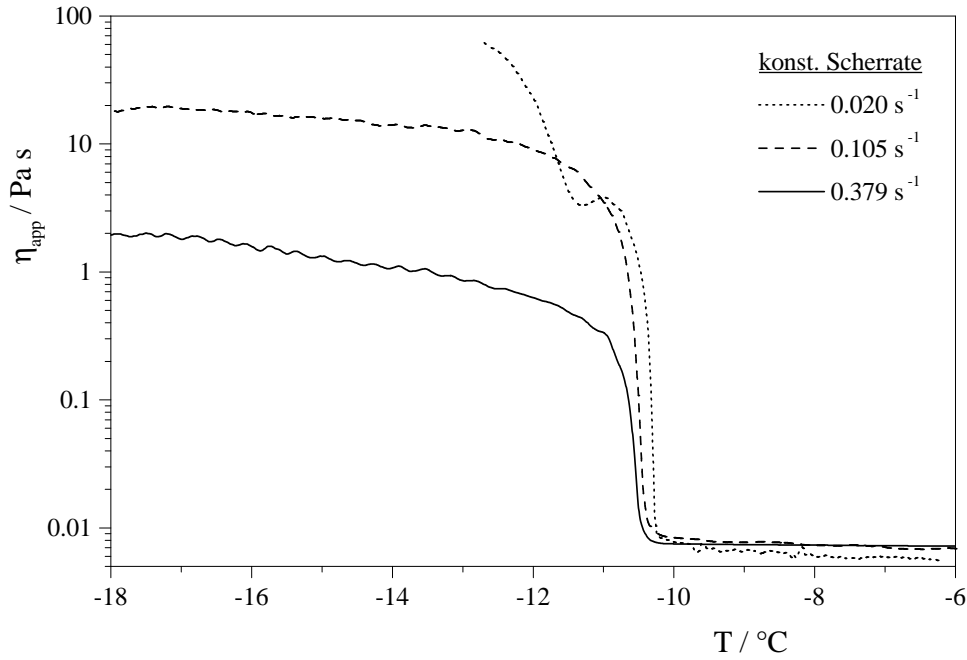


Abb. 4.4: Scheinbare Viskosität von MD0200 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Scherraten; alle Proben wurden unter ständiger Scherung mit 0.2 K/min abgekühlt

berechnen. Durch Kombination beider Methoden sollten sich folglich Aussagen über die Teilchenform treffen lassen. Durch Umstellen der Gleichung von Maron-Pierce-Kitano (Gl. 2.20) erhält man den maximal möglichen Volumenbruch des Systems.

$$\phi_{max} = \frac{\phi}{1 - 1/\sqrt{\eta_r}} \quad (4.1)$$

$\phi_{max}$  charakterisiert den Zustand, an dem sich die Partikel gegenseitig an der Bewegung hindern; die Viskosität divergiert. Dann ist auch keine Sedimentation mehr möglich, d.h. das gesamte Probenvolumen kann als Sedimentvolumen aufgefasst werden. Im speziellen Fall der Kartenhausstruktur gilt somit  $\phi_{max} = \phi_S$ . Gemäß den Grundlagen in Abschnitt 2.3.5 kann folglich mit Hilfe von  $\phi_{max}$  der Kugelparameter  $\psi$  berechnet werden. Je kleiner dieser Wert ist, desto stärker weicht das Teilchen von der Kugelform ab. Im konkreten Fall berechnet man  $\phi_{max} \approx 1\%$ . Dieser Wert deckt sich mit der Erwartung, dass in diesem Bereich der PP erreicht wird. Für den Kugelparameter erhält man einen sehr kleinen Wert von  $\psi \approx 0.015$ , der auf extrem anisometrische Kristalle schließen lässt. Insofern sind die Ergebnisse mit den bereits bekannten makroskopischen Eigenschaften additivfreier Dieselöle konsistent. Die rheologische Untersuchung der Kartenhausstruktur ergibt ein Speichermodul von ca. 80 000 Pa und eine Fließgrenze von ca. 90 Pa. Diese Werte sind typisch für sehr steife Gele. Die hohe Fließgrenze deckt sich mit der Tatsache, dass man das Dieselöl unterhalb

des PP umkippen kann, ohne dass ein Tropfen Öl herausläuft.

## 4.2 Einfluss des Fließverbesserers

Um die Wirkung von Fließverbesserern quantitativ zu untersuchen, wurden die Dieselöle MD0200 und MD619 mit dem kommerziellen Fließverbesserer FV4302 additiviert. Alle untersuchten Proben sind bei Temperaturen oberhalb des CP niedrigviskose, isotrope Lösungen, die langfristig stabil sind. Makroskopisch wird der Einfluss des FV zunächst durch die rheologischen Eigenschaften des Öls unterhalb des CP deutlich. Wie Abb. 4.5 veranschaulicht, ist die additivierte Probe leicht beweglich, während der additivfreie Kraftstoff gelartig erstarrt ist.

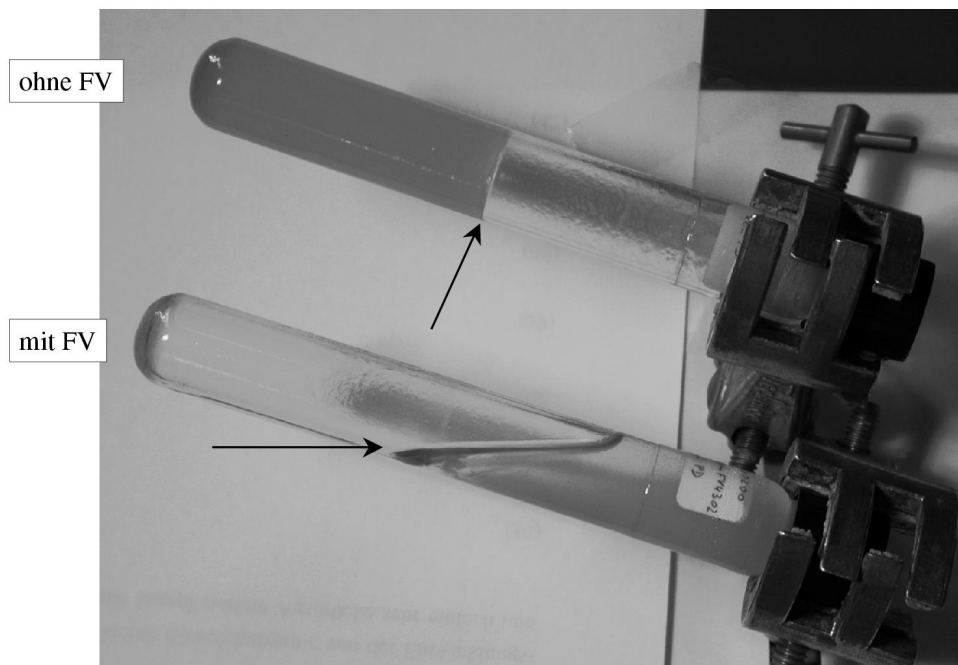


Abb. 4.5: Einfluss des FV auf das Fließverhalten unterhalb des CP; System MD0200 ohne bzw. mit 0.13 g/l FV4302 bei  $T = -19\text{ °C}$ ; der Pfeil weist auf den Meniskus der Flüssigkeit

Es sind schon geringe Mengen dieses Additivs von 0.04 g/l oder weniger ausreichend, um den Aufbau der Kartenhausstruktur zu verhindern. Die unerwünschte Folge ist die Sedimentation der Paraffinkristalle. Aus Tab. 4.1 wird ersichtlich, dass das Sedimentvolumen mit der Additivkonzentration zunimmt, d. h. aus anwendungstechnischer Sicht werden die Probeneigenschaften besser. Alle Sedimente haben einen klaren Überstand; offensichtlich gibt es keine Kristalle, die klein genug sind, um dispergiert zu bleiben. Eine langfristig stabile Dispersion ist folglich auch durch sehr hohe

FV-Konzentrationen nicht zu erreichen. Sedimentvolumina über 90 % kommen der angestrebten Stabilität jedoch schon sehr nahe.

Tab. 4.1: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; System MD0200 bzw. MD619 + FV4302

c(FV4302) [g/l]	in MD0200	in MD619
0	0 %, trüb/geliert (*)	0 %, trüb/geliert (*)
0.04	85 %, klar	32 %, klar
0.09	73 %, klar	
0.13	87 %, klar	37 %, klar
0.22	92 %, klar	38 %, klar
0.44	95 %, klar	84 %, klar
0.88		91 %, klar
1.32	93 %, klar	96 %, klar

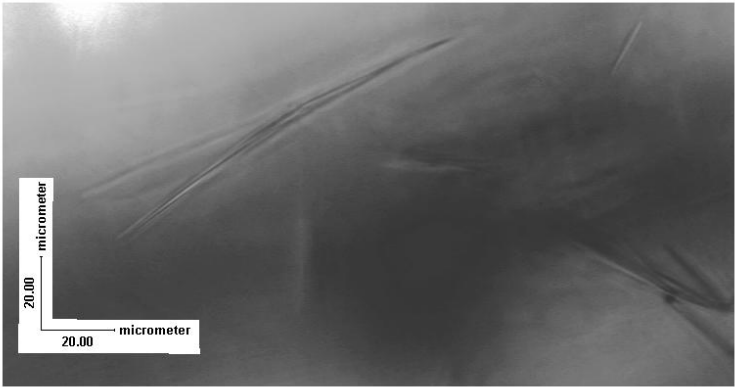
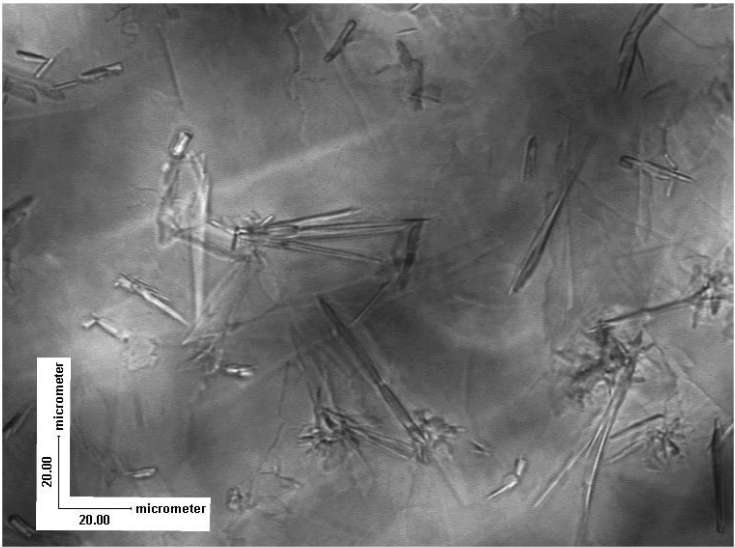
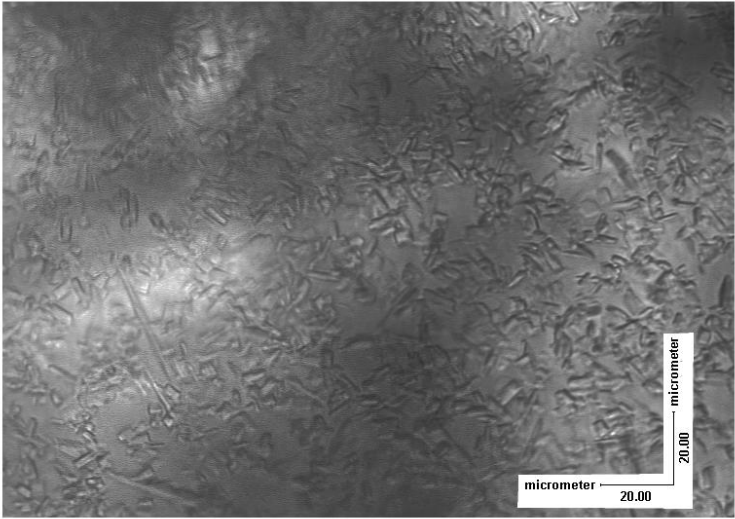
(\*) Dieser Zustand bleibt auch bei längerer Beobachtungszeit (96 h) erhalten.

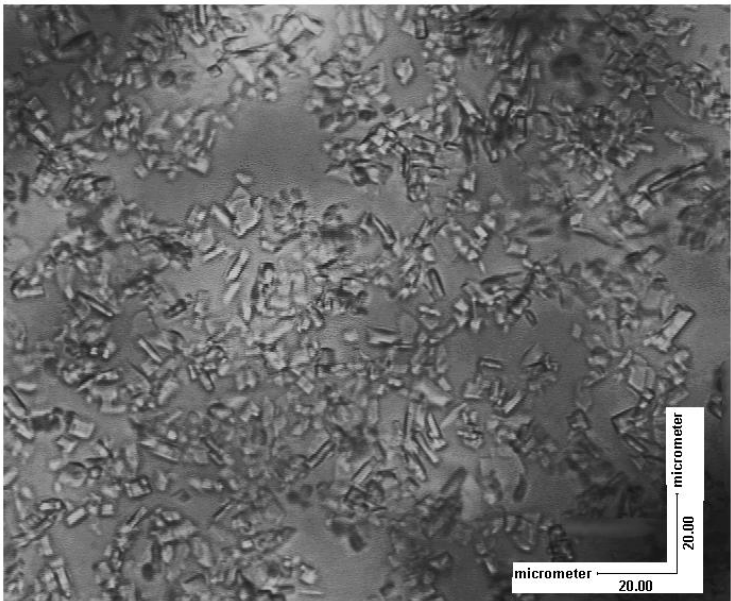
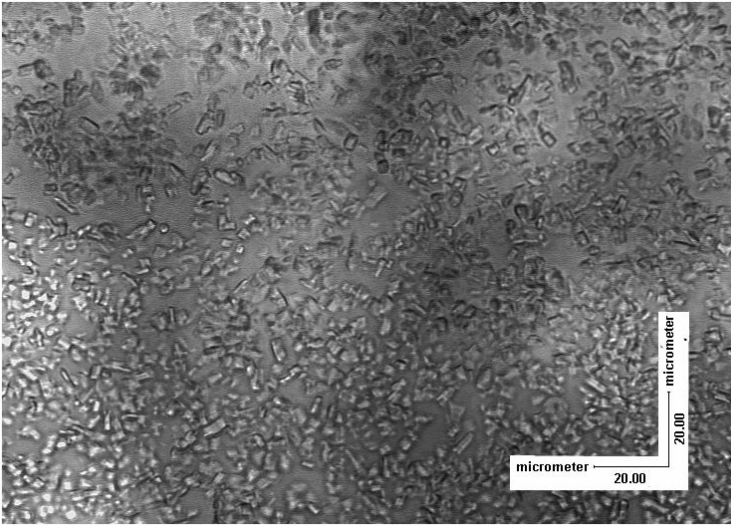
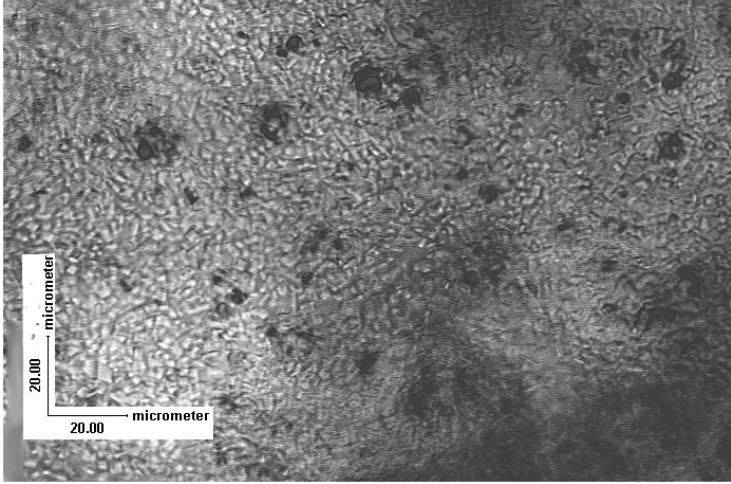
Das Verhindern der Kartenhausstruktur beweist bereits die Beteiligung des FV am Kristallisationsprozess der Paraffine. Die Veränderung der Kristallmorphologie wurde lichtmikroskopisch untersucht (Tab. 4.2). Dabei zeigt sich eine systematische Abnahme der Kristallgröße und -anisometrie mit steigender FV-Konzentration. Unter dem Einfluss des FV wachsen zunächst dünne, lange Nadeln und bei höheren Konzentrationen sehr kleine kompakte Kristalle. Bei der Aufnahme mit der höchsten Additivkonzentration liegt die Teilchengröße bereits im Bereich der Auflösungsgrenze des Mikroskops. Der Informationsgehalt der Aufnahme ohne Additiv ist zweifelhaft. Aufgrund der theoretischen Überlegungen zum ungestörten Wachstum der Paraffinkristalle (Abschnitt 2.2.2) und aufgrund der übereinstimmenden Angaben in der Literatur ist von großen plättchenförmigen Kristallen auszugehen. Die lichtmikroskopische Aufnahme vermittelt jedoch auf den ersten Blick den Eindruck von langen Nadeln. Welche Teilchenform hier konkret vorliegt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Plättchenförmige Kristalle kann man in der Mikroskopie nur anhand ihrer Kanten erkennen. Fällt der Blick senkrecht auf die Plättchenebene, sieht man nur eine strukturlose Fläche. Bei den wenigen Konturen, die die Aufnahme erkennen lässt, könnte es sich deshalb um die Kanten von Plättchen handeln, die schräg zur Beobachtungsrichtung liegen. Unklar ist jedoch auch der Einfluss des begrenzten Probenvolumens auf die Kristallisation. Die Dicke des verwendeten Microslides ist mit  $100\text{ }\mu\text{m}$  kleiner als der zu erwartende Teilchendurchmesser bei ungestörtem Wachstum. Die Kristallgröße ist deshalb bei diesem Experiment durch die äußeren Bedingungen begrenzt. Ob sich dadurch gleichzeitig die Teilchenform ändert, ist spekulativ. Die Aufnahme ohne Additiv stellt daher lange Nadeln oder dünne Plättchen dar. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird



jedoch von plättchenförmigen Kristallen ausgegangen.

Tab. 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Systems MD0200 + FV4302 bei  $T \approx -20^\circ\text{C}$  bei 500-facher Vergrößerung

c(FV4302)	lichtmikroskopische Aufnahme, $T \approx -20^\circ\text{C}$
0 g/l	
0.04 g/l	
0.09 g/l	
	Fortsetzung auf der nächsten Seite

c(FV 4302)	lichtmikroskopische Aufnahme, $T \approx -20^\circ\text{C}$
0.13 g/l	 <p>A light micrograph showing a dense distribution of small, dark, irregularly shaped particles (likely crystallites or aggregates) dispersed in a lighter matrix. A scale bar in the bottom right corner indicates 20.00 micrometers.</p>
0.22 g/l	 <p>A light micrograph showing a dense distribution of small, dark, irregularly shaped particles (likely crystallites or aggregates) dispersed in a lighter matrix. A scale bar in the bottom right corner indicates 20.00 micrometers.</p>
0.44 g/l	 <p>A light micrograph showing a dense distribution of small, dark, irregularly shaped particles (likely crystallites or aggregates) dispersed in a lighter matrix. A scale bar in the bottom left corner indicates 20.00 micrometers.</p>

Die Beobachtung der Proben in Microslides hat den Nachteil, dass sehr große Kristalle, die eine große Ausdehnung entlang der Blickrichtung haben, mangels Tiefenschärfe kaum abgebildet werden. Dies zeigt sich besonders bei den Proben mit sehr geringer FV-Konzentration. Um bei diesen Proben den Kontrast zur flüssigen Ölphase zu verbessern, wurden nochmals Aufnahmen mit Polfiltern gemacht (Tab. 4.3). Diese Aufnahmen lassen erkennen, dass die Größenverteilung der Kristalle besonders bei sehr niedrigen FV-Konzentrationen breit ist und dann zunehmend schmaler wird.

Mit der Elektronenmikroskopie ist es möglich, die Gestalt der Kristalle noch besser aufzulösen. Abb. 4.6 zeigt exemplarisch Kristalle, die in der Kälte aus einer Probe mit 0.13 g/l FV isoliert wurden. Die Kristalle erscheinen näherungsweise quaderförmig und kompakt. Die ‚großen Brocken‘, die vereinzelt zu entdecken sind, lassen auf eine breite Größenverteilung schließen.

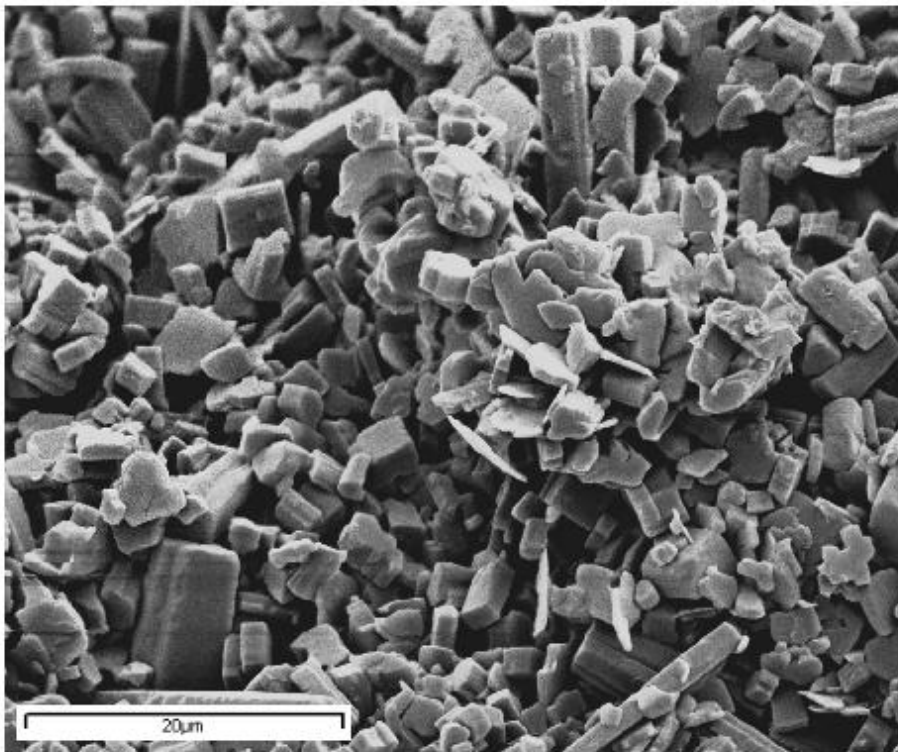

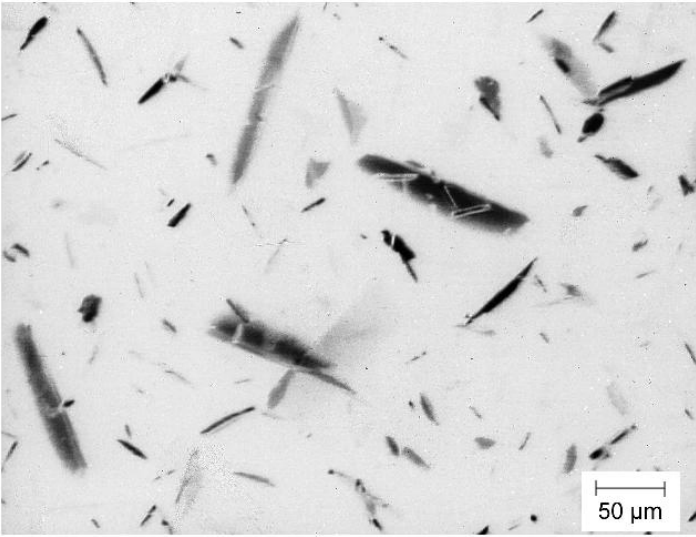
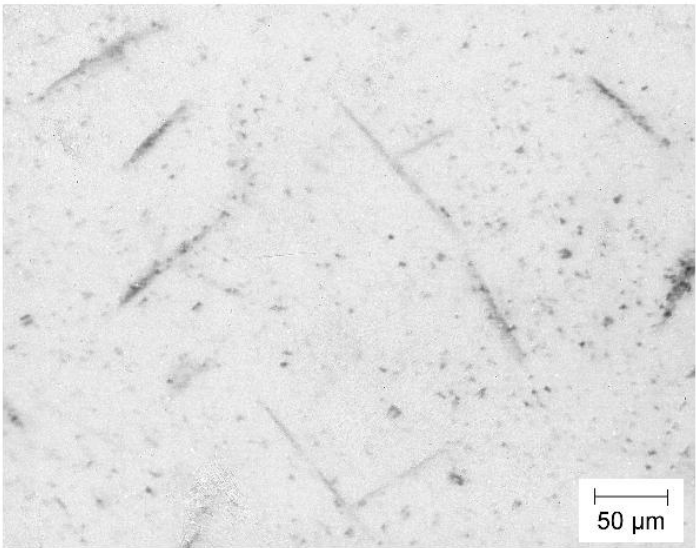


Abb. 4.6: REM-Aufnahme von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302; die Kristalle wurden bei  $T = -18^\circ\text{C}$  isoliert

Aus den verschiedenen Aufnahmen lassen sich die Kristallgrößen und -formen leicht abschätzen (Tab. 4.4). Unter dem Einfluss des FV werden die Teilchen zunehmend kompakter und kleiner. Geht man von einem konstanten Volumenbruch aus,

muss sich gleichzeitig die Anzahl der Kristalle erhöhen. Insofern deckt sich die Wirkung des FV mit der Zielsetzung, die ausgefallene Paraffinmenge auf möglichst viele Kristalle zu verteilen.

Tab. 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Systems MD0200 + FV4302 bei  $T \approx -20^\circ\text{C}$ ; Proben zwischen gekreuzten Polfiltern; der besseren Erkennbarkeit halber wurden die Bilder invertiert

c(FV4302) [g/l]	
0	
0.04	
0.09	

Tab. 4.4: Aus Lichtmikroskopie und REM abgeschätzte Kristallgrößen und -formen in Systemen von MD0200 + FV4302 bei  $T = -19\text{ °C}$

c(FV4302) [g/l]	Kristallform	Kristallgröße, gemittelt
0	dünne Plättchen	$d = 150\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$
0.04	lange Nadeln	$50.7*3.6*3.6\text{ }\mu\text{m}$
0.09	kurze Stäbchen	$6.1*2.4*2.4\text{ }\mu\text{m}$
0.13	kurze Stäbchen	$5.9*2.4*2.4\text{ }\mu\text{m}$
0.22	Quader	$4.7*2.5*2.5\text{ }\mu\text{m}$
0.44	Quader	$2.7*1.3*1.3\text{ }\mu\text{m}$

Der Trend der Teilchengrößen lässt erwarten, dass bei ausreichend hohen FV-Konzentrationen die Kristalle so klein bleiben, dass sie nicht mehr sedimentieren. Dieser Zustand konnte jedoch nicht erreicht werden. Offensichtlich gelangt man bei einer bestimmten Konzentration in einen Sättigungszustand, was die Wirksamkeit des FV betrifft. Eine weitere Erhöhung der Konzentration hat keinen zusätzlichen Effekt. Dies würde bedeuten, dass sich am CP nicht die gesamte Menge des FV an der Paraffinkristallisation beteiligt. Diese These sollte durch ein weiteres Experiment bestätigt werden. Da eine quantitative Analytik an dieser Stelle nicht zugänglich war, wurde mit einer einfachen Erweiterung des Sedimentationsversuchs zumindest eine qualitative Aussage getroffen. Man nehme an, der FV kristallisiert quantitativ. Dann enthält das Sediment die gesamte zugegebene FV-Menge. Trennt man davon die überstehende klare Ölphase ab und kühlt diese noch um einige Grad weiter, sodass neue Kristalle entstehen, so werden diese Kristalle das starre Kristallgerüst der additivfreien Öle bilden. Diese Erwartung wird jedoch in der Realität nicht erfüllt.

Das Experiment wurde an MD619 mit verschiedenen FV-Konzentrationen durchgeführt. Das Öl besitzt einen CP von  $-9^{\circ}\text{C}$ . Die jeweilige Probe wurde zunächst auf  $-15^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und zur Sedimentation ca. 15 h stehen gelassen. Die überstehende klare Ölphase wurde dann vorsichtig abpipettiert, wobei besonders darauf geachtet wurde, dass keine Kristalle mit ‚eingefangen‘ werden. Diese Ölphase mit einem neuen CP von  $-15^{\circ}\text{C}$  wurde auf  $-21^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und wiederum zur Sedimentation stehengelassen. Bei allen Konzentrationen bildete sich wiederum ein Sediment und nicht die Kartenhausstruktur. Deshalb wurde ein weiterer Trennungsschritt angefügt und das Verhalten bei  $-27^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Während die Proben mit ursprünglich geringer FV-Konzentration gelierten, trennte sich die Probe mit der höchsten Konzentration wiederum in ein Sediment und eine klare Ölphase auf. Dies ist ein eindeutiger Beleg, dass die Ölphase bei  $-21^{\circ}\text{C}$  noch FV enthält. Von dem zur Verfügung stehenden FV wird jeweils nur ein gewisser Anteil in das Kristallgitter der Paraffine eingebaut. Der Rest bleibt im Öl gelöst. Die Verteilung des FV zwischen Kristallen und Öl führt dazu, dass bei den höheren Konzentrationen auch nach dem zweiten Trennungsschritt noch genügend FV in der Ölphase vorhanden ist, um bei weiterer Abkühlung die Ausbildung der Kartenhausstruktur zu verhindern.

Abb. 4.7 verdeutlicht nochmals den Verlauf und die Ergebnisse dieses Experiments.

Der Wirkungsmechanismus von Fließverbesserern wird nach dem heutigen Kenntnisstand als Cokristallisation mit den Paraffinen postuliert. Der damit verbundene Einfluss auf die Kristallgröße und -gestalt wurde bereits in Abschnitt 2.2.3 erläutert. Wenn sich der Einfluss des FV allein auf den Kristallisationsprozess beschränkt, sollte das beobachtete Sedimentvolumen quantitativ nachvollziehbar sein. Dazu muss neben



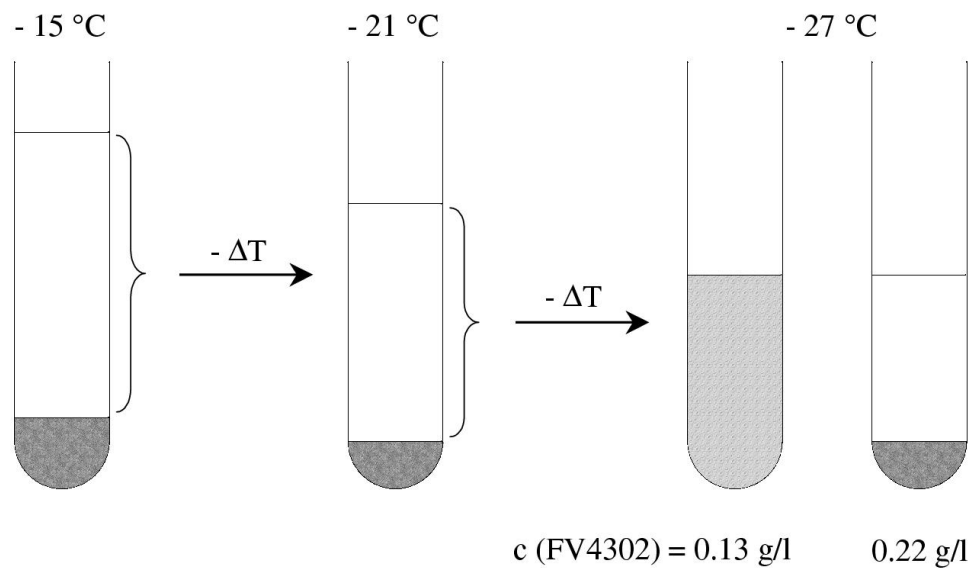


Abb. 4.7: Indirekter Nachweis der Verteilung des Additivs zwischen Kristallen und Ölphase durch schrittweise Abkühlung und Abtrennen der sedimentierten Kristalle; frühestens nach dem zweiten Trennungsschritt bildet sich wieder die Kartenhausstruktur

der bereits ermittelten Teilchengröße auch der Volumenbruch der Kristalle bekannt sein. Dieser kann durch DSC-Messungen ermittelt werden. In Abb. 4.8 werden die DSC-Signale der Paraffinkristallisation einiger Proben miteinander verglichen. Bei den hier untersuchten Ölen kann kein Einfluss des FV auf den CP festgestellt werden. Dies widerlegt die Annahme einiger Wissenschaftler, die Alkylketten des Additivs würden oberhalb des CP kolloidale Kristallkeime bilden, auf die die Paraffine dann aufwachsen können [13,56,25]. In diesem Fall müsste man eine Erhöhung des CP beobachten, da die für die Nukleierung notwendige Übersättigung hinfällig wäre. Die DSC-Kurven liefern dafür keinen Hinweis. Der einheitliche CP deutet auf eine spontane Keimbildung ohne Einfluss des Fließverbesserers hin.

Unterhalb von  $-15\text{ °C}$  verlaufen die DSC-Signale aller Proben deckungsgleich. Unterschiede zwischen den Kurven erkennt man nur innerhalb der ersten 3–4 K unterhalb des CP. Während das unadditivierte Öl nach der Keimbildung eine sehr hohe Kristallisationsrate – erkennbar an dem stark exothermen Signal – aufweist, verläuft die Kristallisation mit steigender FV-Konzentration zunehmend moderater. Die Verschiebung des Peakmaximums zu tieferen Temperaturen lässt auf eine kinetische Hemmung des Wachstums durch den FV schließen. Aus diesem Unterschied während des Anfangsstadiums der Kristallisation resultiert eine deutliche Abnahme der ausgefallenen Paraffinmenge. Im weiteren Verlauf sind die Abscheidungsraten aller

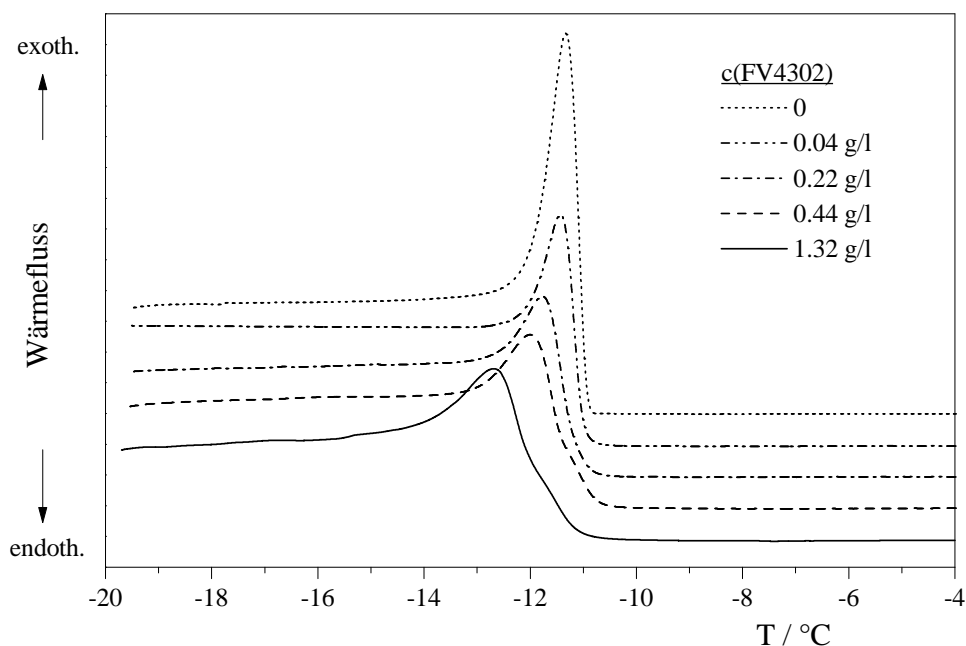


Abb. 4.8: DSC-Signale des Systems MD0200 + FV4302 bei verschiedenen Additivkonzentration; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $-0.2 \text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage; Kurven anderer Konzentrationen liegen systematisch dazwischen

Proben nahezu gleich groß, wie man anhand der Steigungen in Abb. 4.9 erkennen kann.

Der skeptische Leser könnte argumentieren, dass der FV nicht den Volumenbruch der Paraffinkristalle, sondern die Lösungsenthalpie erniedrigt. Nimmt man für die Integration des DSC-Signals der Probe höchster Konzentration eine entsprechend niedrige Lösungsenthalpie an, kann die resultierende Abscheidungsgerade durchaus mit derjenigen des additivfreien Öls zusammenfallen. Dieser Einwand lässt sich jedoch entkräften, wenn man sich die Größenordnung des Effekts vor Augen führt. Abb. 4.10 stellt Schnitte durch Abb. 4.9 bei verschiedenen Temperaturen dar. Es ist eine deutliche Abnahme der ausgefallenen Paraffinmenge bereits bei geringen FV-Konzentrationen zu erkennen. Die relative Differenz zwischen den Kristallmengen beträgt knapp unter dem CP über 50 % und nimmt aufgrund der einheitlichen Abscheidungsrate bei weiterer Abkühlung ab. Um eine Abscheidungsgerade zu bekommen, die unabhängig von der FV-Konzentration ist, müsste man dementsprechend die Integration mit einer um bis zu 60 % geringeren Lösungsenthalpie durchführen. Der größte Anteil der Lösungsenthalpie entfällt jedoch auf die Wechselwirkungen der Paraffinmoleküle im Kristall, die weitgehend unabhängig von der Anwesenheit des FV sind. Die Grenzflächenenergie der Kristalle gegenüber der Ölphase liegt um mehrere Größenordnungen niedriger als die Wechselwirkungsenergie der Paraffine im Kristall. Die

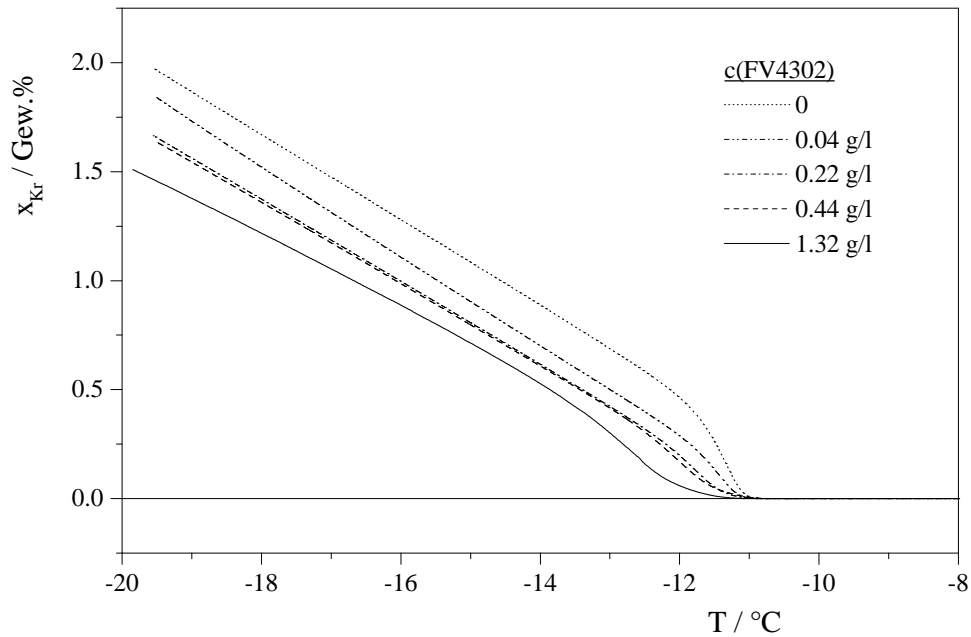


Abb. 4.9: Temperaturverlauf der Paraffinabscheidung bei verschiedenen FV-Konzentrationen, untersucht an MD0200 bei Abkühlung mit  $-0.2 \text{ K/min}$ ; Kurven anderer Konzentrationen liegen systematisch dazwischen

quantitative Abschätzung ergibt, dass eine Verringerung der Lösungsenthalpie durch den Einfluss der Grenzfläche in der Größenordnung von 50–60 % nur möglich ist, wenn der Teilchendurchmesser weniger als 1 nm beträgt. Dies ist etwa die Dimension einer Elementarzelle. Bei größeren Teilchen wird der Unterschied der Lösungsenthalpien vernachlässigbar. Die kritische Keimgröße bei der Nukleierung ist jedoch bereits größer als die Elementarzelle. Die abnehmende Intensität des DSC-Signals am CP lässt sich folglich nicht mit Hilfe der Kristallgrößen erklären.

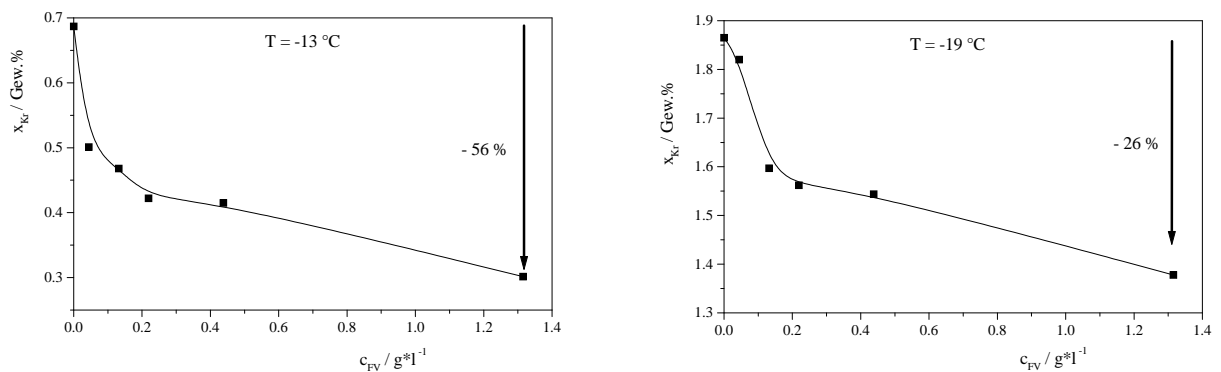


Abb. 4.10: Einfluss des Fließverbesserers auf die ausgefallene Paraffinmenge (Massenbruch  $x_{Kr}$ ) bei verschiedenen Temperaturen, untersucht an MD0200

Um einen Einfluss des zugrundeliegenden Dieselöls auszuschließen, wurden analoge Messungen an einem weiteren Öl durchgeführt. Das verwendete Mitteldestillat MD474 hat im Vergleich zu MD0200 einen höheren CP. Dies lässt auf einen höheren Paraffingehalt bzw. eine andere Kettenlängenverteilung schließen. Die DSC-Signale unterscheiden sich jedoch qualitativ nicht von den zuvor diskutierten (Abb. 4.11). Auch hier hat der FV keinen Einfluss auf den CP. Die unterschiedlichen Signalverläufe während der ersten 4 K unterhalb des CP bedingen die Abnahme der Kristallmenge mit steigender FV-Konzentration. In Abb. 4.12 sind die entsprechenden Abscheidungskurven, die Integrale der DSC-Signale dargestellt. Wie bei MD0200 beträgt die Abscheidungsrate auch hier ca. 0.19 Gew.%/K.

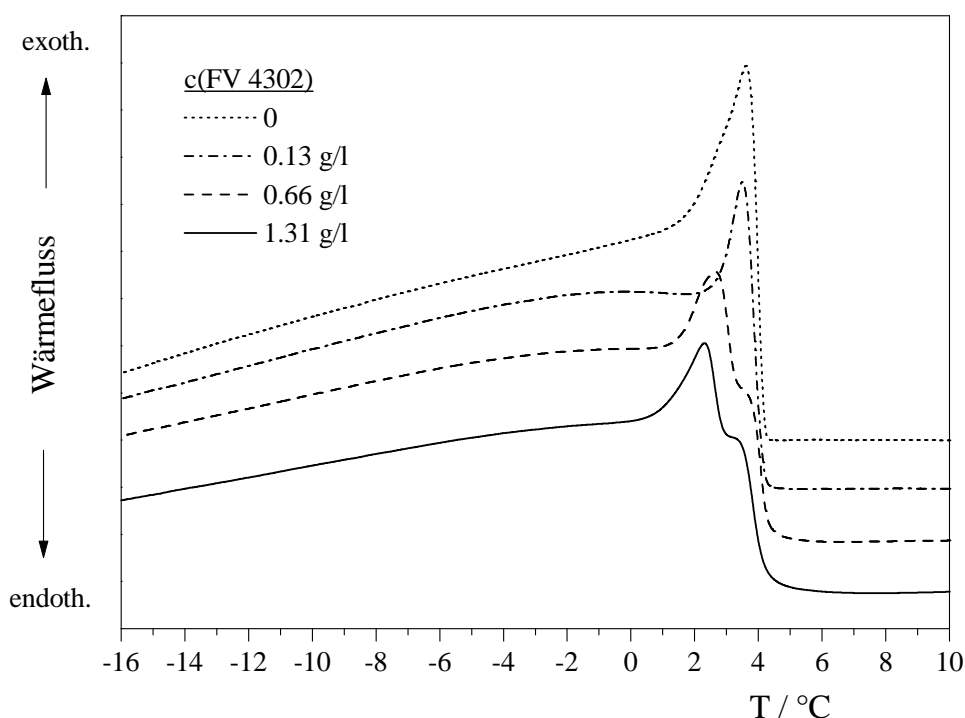


Abb. 4.11: DSC-Signale von MD474 abhängig von der Konzentration von FV4302; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $-0.2 \text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

Als Ergebnis der DSC-Messungen lässt sich zusammenfassen, dass der FV keinen Einfluss auf den CP hat. Die ausfallende Paraffinmenge hingegen nimmt mit zunehmender Additivkonzentration ab. Die wachstumshemmende Wirkung des FV entfaltet sich nur in der Anfangsphase der Kristallisation unterhalb des CP. Angesichts der einheitlichen Abscheidungs geschwindigkeit bei weiterer Abkühlung muss man davon ausgehen, dass der FV dann keine Rolle mehr spielt. Dies mag daran liegen, dass mit zunehmender Teilchengröße der Einfluss der Teilchenoberfläche abnimmt.

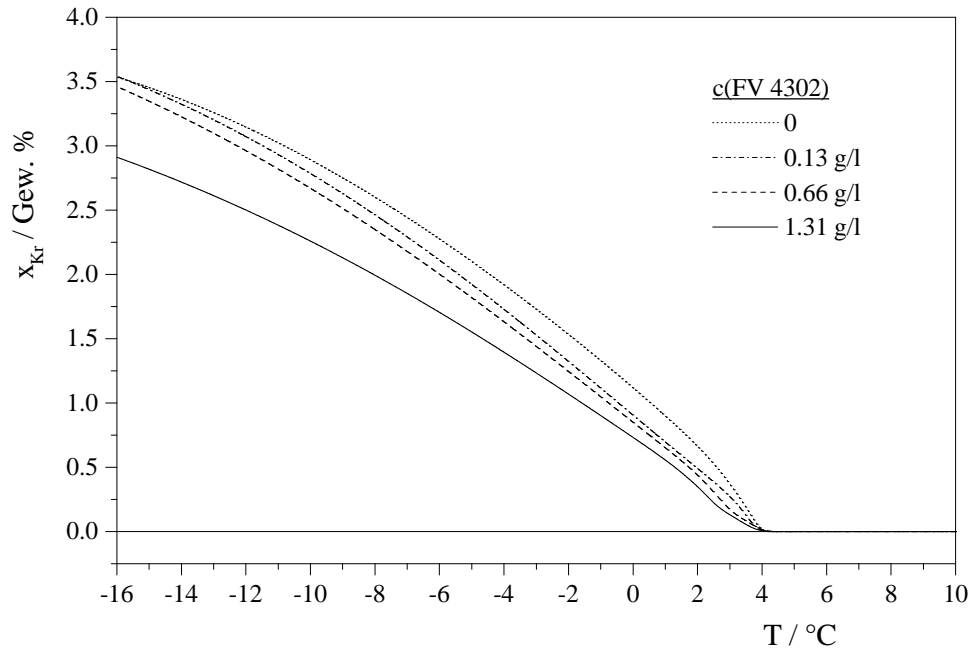


Abb. 4.12: Temperaturverlauf der Paraffinabscheidung bei verschiedenen FV-Konzentrationen, untersucht an MD474 bei Abkühlung mit  $-0.2 \text{ K/min}$

Die Vorstellung, dass der Wirkungsmechanismus auf der Adsorption des FV auf der Kristalloberfläche beruht, ist damit konsistent.

Nachdem nun sowohl die Teilchenform und -größe als auch der Volumenbruch bekannt sind, lässt sich das erwartete Packungsverhalten mit den beobachteten Sedimentvolumina vergleichen. Der zu erwartende Volumenbruch der Kristalle im Sediment  $\phi_S$  lässt sich gemäß Gl. 2.31 aus der Teilchenform berechnen. Der Volumenbruch der Teilchen in der Dispersion  $\phi$  bei der Temperatur des Sedimentationsexperiments ist aus DSC-Messungen zugänglich. Das Verhältnis beider Größen ist der zu erwartende Sedimentanteil am Gesamtvolumen  $\phi_{Sed}$ .

$$\phi_{Sed} = \frac{\phi}{\phi_S} \quad (4.2)$$

In Tab. 4.5 sind die berechneten Größen den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Es zeigt sich eine Differenz zwischen dem berechneten und dem beobachteten Sedimentvolumen von mehr als einer Größenordnung. Aufgrund der kompakteren Kristallform und des geringeren Volumenbruchs sollte das Sedimentvolumen mit steigender FV-Konzentration abnehmen. Das Experiment ergibt jedoch einen entgegengesetzten Trend. Daraus muss man schlussfolgern, dass sich die Wirkung des FV nicht nur auf die Kristallgröße beschränkt. Ein weiterer denkbarer Effekt ist die Erhöhung des effektiven Volumenbruchs der Teilchen.

Tab. 4.5: Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Sedimentvolumina in Systemen MD0200 + FV4302; die theoretischen Werte basieren auf Ergebnissen der Mikroskopie ( $V_T$ ,  $A_T$ ,  $\phi_S$ ) und der DSC ( $\phi$ )

$c(\text{FV4302})$ [g/l]	$V_T$ / mm <sup>3</sup>	$A_T$ / mm <sup>2</sup>	$\phi_S$ / %	$\phi$ / %	$\phi_{\text{Sed}}$ / % theor.	exp.
0.04	6.57e-7	7.56e-4	30.0	1.61	5.4	85
0.13	3.40e-8	6.82e-5	46.2	1.41	3.1	87
0.22	2.94e-8	5.95e-5	48.0	1.38	2.9	92
0.44	4.56e-9	1.74e-5	47.4	1.37	2.9	95

Um die hohen Sedimentvolumina von 85–95 % erklären zu können, wäre eine Erhöhung des Volumenbruchs  $\phi$  von 1–2 % auf 25–45 % notwendig. Dieser enorme Anstieg sollte Auswirkungen auf die Viskosität der Proben haben. Rheologische Messungen können deshalb zum Verständnis der Wirkungsweise des Additivs beitragen. Abb. 4.13 stellt die scheinbare Viskosität als Funktion der Temperatur bei konstanter Kühlrate dar. Die additivhaltigen Proben unterscheiden sich sowohl oberhalb als auch unterhalb des CP kaum voneinander. Alle Lösungen zeigen bei Raumtemperatur Newton'sches Verhalten [63]. Die Viskosität beträgt im Mittel 3.3 mPa s. Der Viskositätssprung am CP beträgt etwa zwei Größenordnungen; die Viskosität der additivierten Proben liegt somit um ebenfalls zwei Größenordnungen niedriger als der Wert des additivfreien Dieselöls. Dies reflektiert unmittelbar den Einfluss des FV auf die Kristallform.

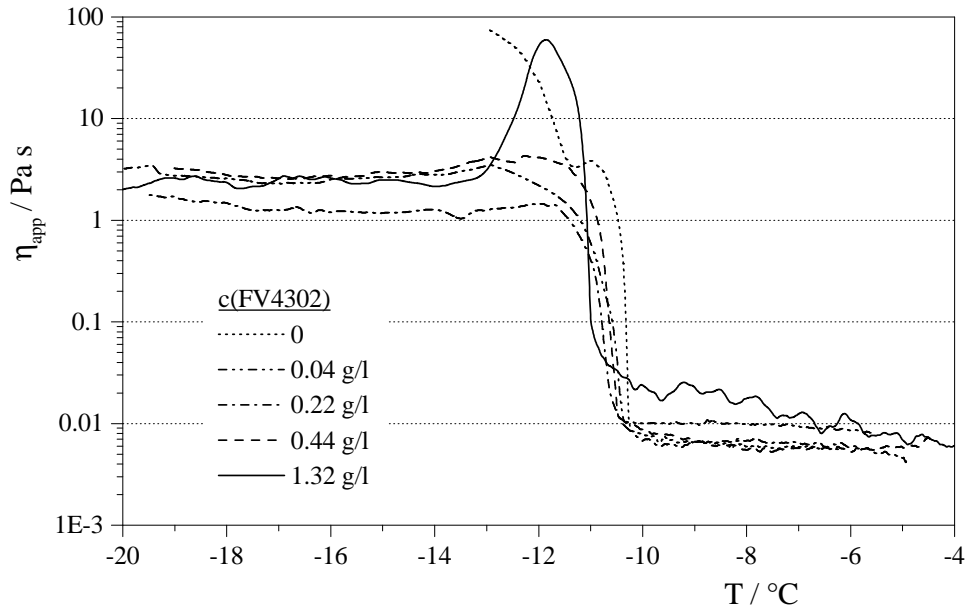


Abb. 4.13: Scheinbare Viskosität von Systemen MD0200 + FV 4302 als Funktion der Temperatur; die Proben wurden während der Abkühlung mit  $-0.2 \text{ K/min}$  einer permanenten Scherung von  $\dot{\gamma} = 0.02 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt

Legt man nur die zuvor ermittelten Teilchenformen und Volumenbrüche zugrunde, würde man nach Gl. 2.20 einen Viskositätssprung am CP im Bereich von 5–10 % erwarten. Angesichts der geringen Viskositäten oberhalb des CP lägen die Unterschiede bei etwa 1 mPa s und somit im Bereich des Messfehlers. Referenzmessungen an wässrigen PTFE-Dispersionen konnten diese Erwartung bestätigen. Der enorme Sprung auf über 1 Pa s deutet demzufolge ebenso auf einen zusätzlichen Effekt des FV hin. Mathematisch ist er nur dann plausibel, wenn der effektive Volumenbruch der Kristalle deutlich über dem Wert liegt, der aus den DSC-Messungen hervorgegangen ist. Ein höherer Volumenbruch bedeutet, dass jedes einzelne Teilchen effektiv mehr Raum beansprucht als das reine Kristallvolumen, das sich aus den Teilchendimensionen ergibt.

Die weitgehend konstante Viskosität aller additvierten Proben unterhalb des CP bedeutet darüberhinaus, dass der Quotient  $\phi/\phi_{max}$  unabhängig von der Temperatur und der FV-Konzentration ist. Aus dem Verhältnis der Viskositäten ober- und unterhalb des CP in Abb. 4.13 ergibt sich  $\eta_r \approx 300$ . Daraus folgt nach Gl. 2.20 für den Quotienten  $\phi/\phi_{max} \approx 0.94$ , d. h. die Dispersion ähnelt bereits einer dichten Teilchenpackung. Da die Packungsdichte nur von der Teilchenform und nicht von der -größe abhängt, lässt sich der effektive Volumenbruch aus den rheologischen Daten abschätzen. Dabei muss davon ausgegangen werden, dass die mit Hilfe der Mikroskopie ermittelten Werte für  $\phi_{max}$  korrekt sind. Tab. 4.6 listet die Ergebnisse dieser Berechnungen auf. Unter der Annahme deutlich größerer effektiver Volumenbrüche werden die beobachteten Sedimentvolumina plausibel.

Tab. 4.6: Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Sedimentvolumina in Systemen MD0200 + FV4302; die berechneten Werte basieren auf den Ergebnissen der Mikroskopie ( $\phi_{max}$ ) und der Rheologie ( $\phi_{eff}$ )

c(FV4302) [g/l]	$\phi_{max} / \%$	$\phi_{eff} / \%$	$\phi_{Sed} / \%$	
			theor.	exp.
0.04	30.0	28.3	94.3	85
0.13	46.2	42.3	91.6	87
0.22	48.0	44.9	93.5	92
0.44	47.4	45.4	95.8	95

Die Erhöhung des effektiven Volumenbruchs soll zum besseren Verständnis am Beispiel der Probe mit 0.22 g/l veranschaulicht werden.  $\phi_{eff}$  liegt hier bei 45 %, der tatsächliche Volumenbruch der kristallinen Phase gemäß DSC nur bei 3 %. Man stelle sich vor, das Additiv bildet um jeden einzelnen Kristall eine starre Hülle, sodass das effektive Volumen des Teilchens zunimmt. Wie man leicht berechnen kann, muss dieses effektive Teilchenvolumen das 15-fache des kristallinen Anteils betragen, um den

Anstieg auf  $\phi_{eff} = 0.45$  zu gewährleisten. Dies erscheint zunächst sehr viel. Stellt man sich sowohl den Kristall als auch das Teilchen mitsamt der Additivhülle als Kugel vor, müsste der Durchmesser auf das 2.5-fache anwachsen, d. h. die Hülle ist 50 % dicker als der Kristallradius. Dies erscheint realistisch, wenn man von einer ‚weichen‘ Hülle ausgeht, die von der Ölphase aufgequollen wird.

Für die folgenden Abschnitte dieser Arbeit ist festzuhalten, dass allein die Messung der scheinbaren Viskosität unterhalb des CP keine Informationen über Teilchenform, -größe und Volumenbruch liefert. Genausowenig lassen diese Messungen Rückschlüsse auf das Sedimentationsverhalten zu. Die meisten Parameter sind nur durch die Kombination mehrerer Methoden zugänglich.

Suspensionen mit solch hohen effektiven Volumenbrüchen besitzen üblicherweise eine Fließgrenze. Die Fließgrenzen, die aus Abb. 4.13 abgeschätzt werden können, zeigen keine Abhängigkeit von der FV-Konzentration. Die Fließgrenze aller additivhaltigen Proben liegt bei 30 mPa und somit etwa zwei Größenordnungen unter dem Wert des reinen Öls. Eine derart niedrige Fließgrenze ist makroskopisch nicht erkennbar; die Proben erscheinen als leichtbewegliche Flüssigkeiten. Oberhalb des CP besitzen alle Lösungen Newton'sches Verhalten. Daraus muss geschlossen werden, dass die Fließgrenze unterhalb des CP allein durch Wechselwirkungen der Paraffinkristalle und nicht durch den FV zustande kommt. Durch die zuvor festgestellte Erhöhung des effektiven Volumenbruchs kann der FV dennoch mittelbar am Aufbau der Fließgrenze beteiligt sein.

Um den unmittelbaren Einfluss des FV auf die Paraffinkristallisation zu untersuchen, wurden die Kristalle aus dem Öl isoliert. Die Frage, ob der FV die Eigenschaften der Kristalle verändert, richtet sich besonders auf die Kettenlängenverteilung. Die Kristalle wurden mittels Röntgenbeugung, DSC und GC-MS untersucht. GC-MS lässt keine Veränderung der Kettenlängenverteilung durch den FV erkennen (Abb. 4.14). Das Zahlenmittel der Verteilung liegt ohne FV bei  $\bar{n} = 21.4$ , mit FV bei 22.0.

Das Röntgen-Diffraktogramm in Abb. 4.15 bestätigt, dass es sich um Mischkristalle handelt. Würde ein Gemenge kettenreiner Kristalle vorliegen, müsste man als Beugungsmuster die Superposition der einzelnen Kettenlängen beobachten. Das Pulverdiffraktogramm weist jedoch nur wenige scharfe Peaks auf, was auf eine klar definierte Elementarzelle hinweist. Die relativ geringe Peakbreite bedeutet darüberhinaus, dass alle Elementarzellen trotz der unterschiedlichen Kettenlängen eine einheitliche Größe besitzen. Legt man für die Indizierung eine orthorhombische Kristallstruktur zugrunde, erhält man aus den intensiven (00l)-Reflexen im kleinen Winkelbereich die lange Gitterkonstante  $c = 61.25 \text{ \AA}$ . Nach Gl. 2.2 ergibt sich daraus eine mittlere Kettenlänge



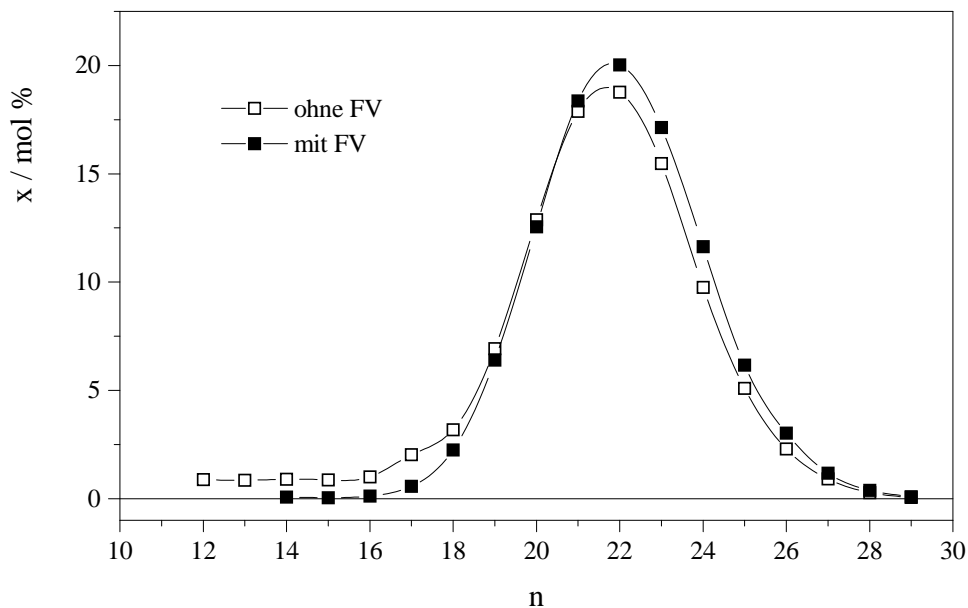


Abb. 4.14: Kettenlängenverteilung von n-Alkanen in Paraffinkristallen, die aus MD619 bei  $T = -18^\circ\text{C}$  isoliert wurden; eine Probe ohne FV, die andere mit 0.13 g/l FV4302; beide Verteilungskurven sind normiert

$\bar{n} = 22.0$ . Dieser Wert stimmt exakt mit dem Ergebnis der GC-MS überein.

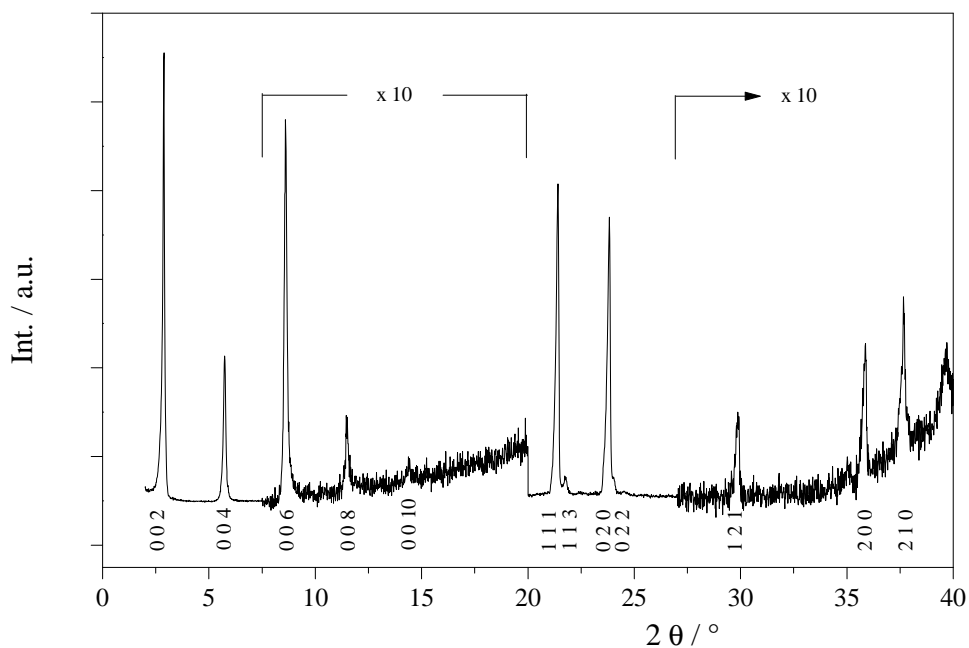


Abb. 4.15: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302; die Kristalle wurden bei  $T = -18^\circ\text{C}$  isoliert und bei  $-15^\circ\text{C}$  untersucht

Geht man davon aus, dass die Wirkung von Additiven auf der Cokristallisation langkettiger Strukturelemente beruht, ist die Kenntnis der mittleren Kettenlänge der Paraffinkristalle entscheidend für die Entwicklung neuer Additive. Deshalb wäre eine Routinemethode von Vorteil, die die zeitaufwändigen Analysen mittels Röntgenbeugung oder GC-MS ersetzen kann. Analog dem ersten Ansatz dieser Art in Abschnitt 4.1 wurden DSC-Messungen der isolierten Kristalle durchgeführt. Wie die Ergebnisse in Abb. 4.16 zeigen, liegt der Schmelzpunkt der additivhaltigen Kristalle bei  $T_m = 44.1\text{ °C}$ . Daraus lässt sich eine mittlere Kettenlänge von  $\bar{n} = 22.0$  berechnen. GC-MS und Röntgenbeugung haben bereits zu dem selben Ergebnis geführt. Sofern man keine exakten Informationen über die Kettenlängenverteilung oder die Kristallstruktur benötigt, ist die Bestimmung der mittleren Kettenlänge aus DSC-Kurven der isolierten Kristalle durchaus zuverlässig. Umgekehrt lässt sich natürlich die Gitterkonstante  $c$  bei Kenntnis von  $\bar{n}$  abschätzen, sodass DSC und Röntgenbeugung alternativ eingesetzt werden können.

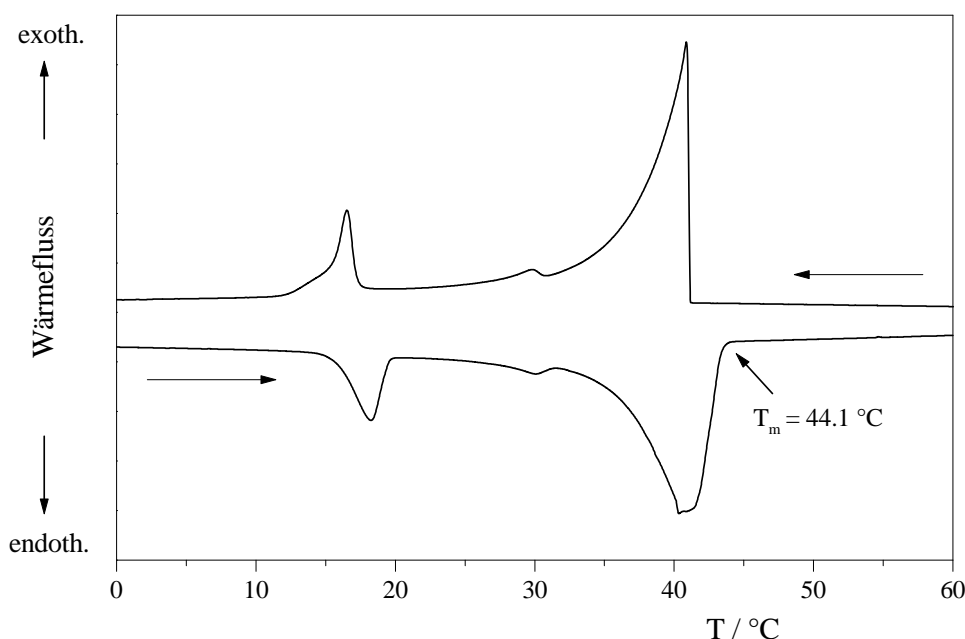


Abb. 4.16: DSC-Signale von Kristallen, die bei  $T = -18\text{ °C}$  aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 isoliert wurden; Kühl- bzw. Heizrate  $\pm 0.2\text{ K/min}$

Aufgrund der in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse lässt sich der Einfluss des FV wie folgt zusammenfassen:

- Der FV verändert die Eigenschaften des Dieselöls oberhalb des CP nicht.
- Der CP wird durch den FV nicht beeinflusst.

- Der FV ist an der Paraffinkristallisation beteiligt. Je höher die FV-Konzentration ist, desto kleiner bleiben die Teilchen und desto geringer ist die ausgefallene Paraffinmenge. Eine stabile Dispersion lässt sich jedoch nicht einstellen.
- Der FV kokristallisiert nicht quantitativ; ein Teil bleibt in der Ölphase gelöst.
- Der FV erhöht den effektiven Volumenbruch der Partikel um mehr als eine Größenordnung. Unmittelbare Konsequenz sind eine sehr voluminöse Packung bei der Sedimentation und eine hohe relative Viskosität. Es wird eine schwache Fließgrenze ausgebildet. Die rheologischen Eigenschaften der reinen Ölphase bleiben unbeeinflusst.
- Die Kettenlängenverteilung der Paraffine im Kristall ist unabhängig von dem FV.

Auf der Basis dieser Ergebnisse kann man ein Modell für den molekularen Wirkungsmechanismus des FV erstellen. Bei Temperaturen oberhalb des CP sind die Additivmoleküle homogen im Dieselöl gelöst. Infolge der geringen Konzentration sind Veränderungen der rheologischen Eigenschaften nicht messbar. Mit Beginn der Kristallisation konkurrieren die Alkylketten des Additivs mit den Paraffinen um die Gitterplätze im Kristall. Die Verteilung des FV zwischen Kristall und Ölphase erfolgt statistisch. Analog der Verteilung der Paraffine zwischen Kristall und Ölphase bleibt auch ein Teil der FV-Moleküle in Lösung. Werden Alkylketten des FV in den Kristall eingebaut, belegt der amorphe Teil des Polymers die Kristalloberfläche und behindert somit die Diffusion weiterer Paraffinmoleküle an den Kristall; das weitere Kristallwachstum ist gehemmt. Gleichzeitig erhöht diese Polymerhülle die effektive Raumbeanspruchung des Kristalls. Dies verhindert nicht nur die Annäherung und Aggregation der Kristalle, sondern führt makroskopisch zu einer erhöhten Viskosität.



# Kapitel 5

## Gelierung der Ölphase

### 5.1 Niedermolekulare Geliermittel

Der Fließverbesserer verhindert die Bildung der Kartenhausstruktur plättchenförmiger Kristalle, wirft dadurch jedoch das Problem der Sedimentation auf. Die Möglichkeiten, die Dispersion zu stabilisieren, betreffen die Teilchengröße und die Viskosität der Ölphase. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Ansatz, der vermeintlich leichter umzusetzen ist, der Gelierung der kontinuierlichen Phase. Die Herstellung von Organogelen geschieht überwiegend durch die Aggregation niedermolekularer Substanzen in Lösung. Die hier untersuchten Stoffe haben ihre gelierenden Eigenschaften bereits in unterschiedlichen Lösungsmitteln bewiesen. So geliert z. B. 12-Hydroxystearinsäure eine breite Palette organischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität wie n-Alkane, Cycloalkane, aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Xylol) und polare Aromaten (z. B. Nitrobenzol) [198, 205, 206, 190, 188, 199]. Die Gelierung von Dieselöl wird in der Literatur jedoch nicht behandelt. Insofern musste zunächst festgestellt werden, ob sich Dieseldienststoff überhaupt gelieren lässt. Wie bereits in Abschnitt 2.4.2 diskutiert wurde, sind visuell erkennbare Geleigenschaften nicht anzustreben. Um die Paraffinkristalle dauerhaft zu dispergieren, ist lediglich eine sehr niedrige Fließgrenze notwendig. Die Entscheidung, welche Geliermittel für die Anwendung interessant sind und eingehend untersucht werden, basiert deshalb auf Untersuchungen zur Sedimentation. Tab. 5.1 verschafft zunächst einen Überblick über die Ergebnisse dieser Experimente.

Im Hinblick auf die Gelbildung lohnen sich detaillierte Untersuchungen nur bei 12-Hydroxystearinsäure, Cetylpalmitat und dem Kohlenhydrat-Derivat *Millad 3988*<sup>®</sup>. Die Untersuchung der sekundären Amine liefert Indizien für einen Einfluss auf die Kristallgröße und wird deswegen erst im folgenden Kapitel beschrieben. Bei den anderen Substanzen liegen die beobachteten Sedimentvolumina in einem Bereich, der allein auf den FV zurückzuführen ist. Sie nehmen offensichtlich keinen Einfluss auf die Dispersion.

Tab. 5.1: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19^\circ\text{C}$ ; ternäre Systeme MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Geliermittel

Geliermittel	Konzentrationsbereich [g/l]	bestes Ergebnis (*)
12-Hydroxystearinsäure	0–8.31 (=1.0 Gew.%)	<b>0 %, trüb</b>
Cetylpalmitat	0–4.13 (=0.5 Gew.%)	<b>0 %, trüb</b>
Dodecylsulfid	0–8.32 (=1.0 Gew.%)	34 %, klar
Sorbitanmonostearat	0–16.63 (=2.0 Gew.%)	34 %, klar
Millad 3988	0–1.64 (=0.2 Gew.%)	<b>0 %, trüb</b>
Octadecylamin	0–8.33 (=1.0 Gew.%)	41 %, klar
Diocadecylamin	0–8.33 (=1.0 Gew.%)	<b>0 %, trüb</b>
Hexadecylamin	0–1.64 (=0.2 Gew.%)	32 %, klar
Dihexadecylamin	0–2.46 (=0.3 Gew.%)	<b>0 %, trüb</b>

(\*) zum Vergleich: Probe nur mit 0.04 g/l FV4302 nach 10 h: 32 %, klar

### 5.1.1 12-Hydroxystearinsäure

12-Hydroxystearinsäure (HSA) löst sich bei leichter Erwärmung gut in Dieselöl. Es entstehen isotrope, niedrigviskose Lösungen. Gemäß Abschnitt 2.4.2 steigt die Temperatur des Sol-Gel-Übergangs mit der HSA-Konzentration an. Die Proben mit Konzentrationen über 1 g/l sind bei Raumtemperatur sichtbar geliert, während Lösungen geringerer Konzentration erst bei weiterer Abkühlung gelieren. Alle untersuchten Systeme zeigen oberhalb des CP eine visuell erkennbare Veränderung der Fließeigenschaften. Die Gelierung kann qualitativ mit Hilfe der DSC und des Luftblasentests nachgewiesen werden. Quantitative Aussagen erhält man durch rheologische Messungen.

Die DSC-Kurven weisen oberhalb des CP einen exothermen Peak auf, der für die Aggregation niedermolekularer Geliermittel typisch ist (Abb. 5.1). Dieses Signal verschiebt sich mit steigender HSA-Konzentration erwartungsgemäß zu höheren Temperaturen. Die Messungen bestätigen die Beobachtung, dass bei Raumtemperatur nur die höher konzentrierten Proben geliert sind. Untersucht man die Signale der Gelierung quantitativ, so findet man eine eindeutige Korrelation zwischen der umgesetzten Wärme und dem HSA-Gehalt (Abb. 5.2). Dies ist ein weiteres Indiz, dass diese Peaks auf die Gelierung zurückzuführen sind. Die lineare Regression der Datenpunkte liefert für die Enthalpie der Gelierung einen Wert von  $62.4 \text{ J/g HSA}$ . Da die Gelierung auf einem Kristallisationsprozess beruht, sollte diese Enthalpie im Bereich der Schmelzenthalpie von HSA liegen. Diese wurde mittels DSC mit  $95 \text{ J/g}$  bestimmt. Die Abweichung ist vermutlich auf das eindimensionale Kristallwachstum im Rahmen der Gelierung zurückzuführen. Während bei dem dreidimensionalen Kristallwachstum der reinen HSA viel Energie frei wird, bleibt in der Grenzfläche der HSA-Fibrillen zum Lösungsmittel

ein gewisser Energiebetrag gespeichert, der im DSC-Experiment nicht erscheint.

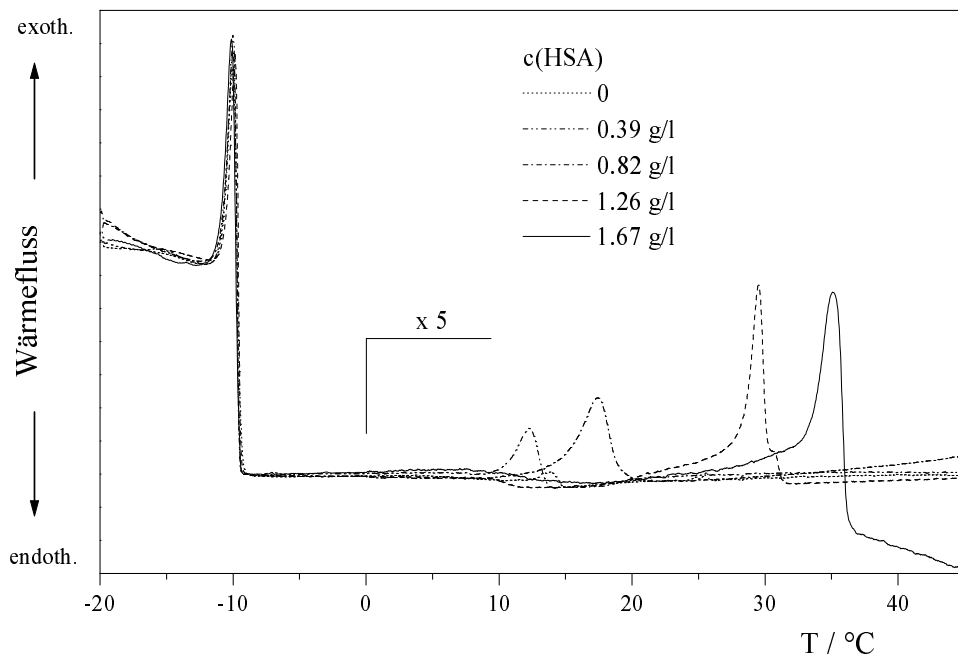


Abb. 5.1: DSC-Signale des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + HSA bei verschiedenen HSA-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit 0.2 K/min und normiert auf die Einwaage

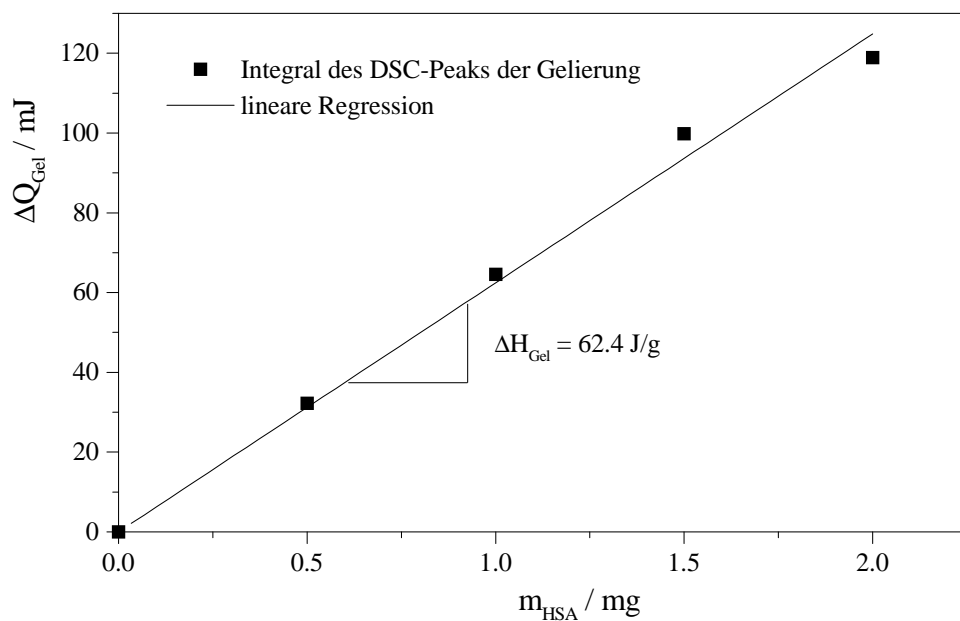


Abb. 5.2: Aus den DSC-Signalen der Gelübergänge integrierte Wärmetönungen als Funktion der HSA-Konzentration; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + HSA

Das große exotherme Signal für die Paraffinkristallisation wird von der HSA und von der Gelierung nicht beeinflusst. Alle Proben liefern innerhalb der Messtoleranz den gleichen Peak. Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den kristallinen Fibrillen des Gels und den Paraffinen gibt es insofern nicht. Die ausgefallene Paraffinmenge, die sich durch Integration des DSC-Signals berechnen lässt, ist folgerichtig bei allen Proben identisch. Die Abscheidungsrate beträgt wie im reinen Öl ca. 0.19 Gew.%/K.

Für den praktischen Einsatz von HSA als Paraffindispersgator ist auch von Interesse, bis zu welcher Temperatur das Gel beim Aufheizen stabil bleibt. So kann es durchaus vorteilhaft sein, wenn sich die Gelstruktur bei längerem Betrieb des Motors wieder auflöst. Durch den Einfluss der Motorwärme kann der CP in der Regel wieder deutlich überschritten werden. Die Gelstruktur ist dann überflüssig und hat einen erhöhten Energieaufwand für das Pumpen des Kraftstoffs zur Folge.

In Abb. 5.3 ist der vollständige Temperaturzyklus eines gelierenden Systems exemplarisch dargestellt. Die obere Kurve zeigt die Signale für die Gelierung und die Paraffinkristallisation beim Abkühlen. Die untere Kurve wurde beim anschließenden Aufheizen aufgezeichnet. Die Paraffinkristalle verschwinden erst bei  $+5^{\circ}\text{C}$ , also ca. 15 K oberhalb des CP, wieder. Die Gelstruktur bleibt beim Heizen bis ca.  $50^{\circ}\text{C}$  erhalten. Im Vergleich zum Gelpunkt beim Abkühlen entspricht dies ebenso einer Temperaturdifferenz von 15 K. Das endotherme Signal für das Auflösen der HSA dehnt sich über einen großen Temperaturbereich aus und ist wenig intensiv. Dieses Signal ist deshalb bei geringer konzentrierten Proben nicht mehr erkennbar.

Makroskopisch weisen die Proben zwischen CP und Gelpunkt eine schwache Trübung und Doppelbrechung auf. Dies bedeutet, dass die Dimensionen des fibrillaren Netzwerks im Bereich der Lichtwellenlänge liegen. Die Gelstruktur ist ausreichend stabil, um Luftblasen, die durch starkes Schütteln in der Probe erzeugt wurden, über längere Zeit festzuhalten. Auch dieser Luftblasentest bestätigt, dass bei Raumtemperatur nur die höher konzentrierten HSA-Lösungen geliert sind (vgl. Abb. 5.4 und 5.5).

Um die Stabilität der Gele quantitativ beschreiben zu können, wurden rheologische Messungen bei oszillierender Deformation durchgeführt. Abb. 5.6 zeigt das Rheogramm einer gelierten Probe mit 1.67 g/l HSA bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Der Kurvenverlauf ist für Gele typisch. Der Speichermodul  $G'$  liegt mit 30 Pa um etwa eine Größenordnung über dem Verlustmodul  $G''$  und ist von der Frequenz unabhängig. Für die Fließgrenze wurde ein Wert von ca. 300 mPa gemessen.

Die Eigenschaften geringer konzentrierter Lösungen liegen bereits am Rand des Messbereichs des Rheometers. Die Probe mit 0.82 g/l HSA beispielsweise fließt unter-



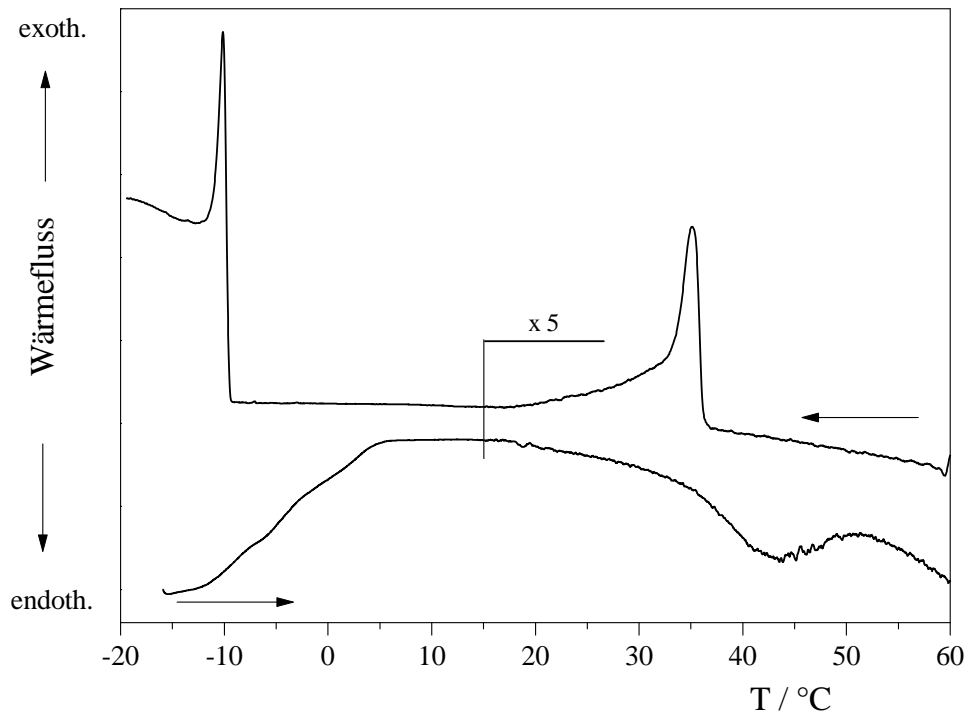


Abb. 5.3: DSC-Signal des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + 1.67 g/l HSA; der Temperaturzyklus wurde mit  $\pm 0.2 \text{ K/min}$  durchlaufen, beginnend bei  $60^\circ\text{C}$

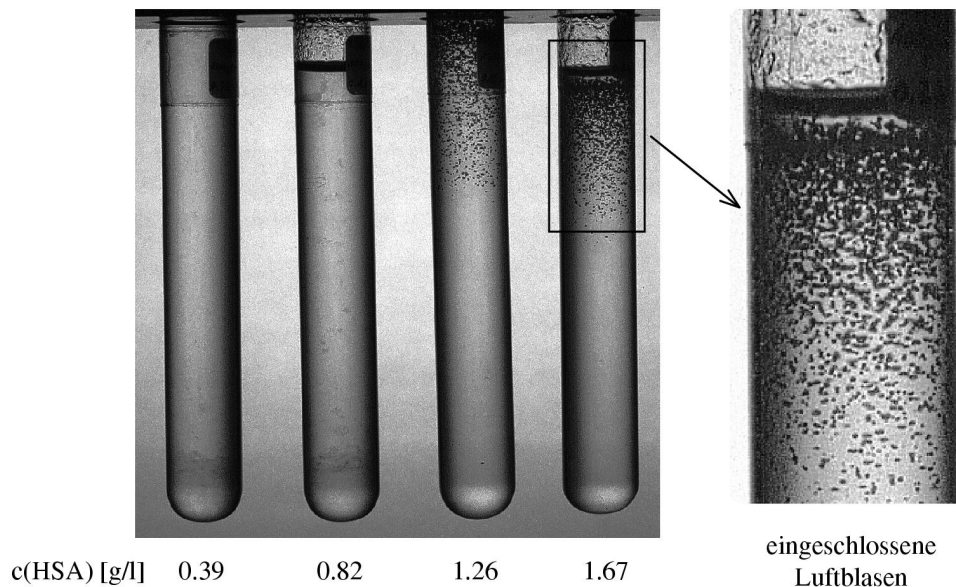


Abb. 5.4: Gelierung der Ölmatrix durch HSA; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + HSA bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ; aufgenommen 10 h nach Erzeugen der Luftblasen

halb des Gelpunkts noch unter ihrem eigenen Gewicht. Von einer Gelierung im klassischen Sinn kann man hier nicht sprechen. Für diesen Zustand findet man bei  $0^\circ\text{C}$  ein Speichermodul von nur noch 200 mPa und eine Fließgrenze von ca. 50 mPa. Für die

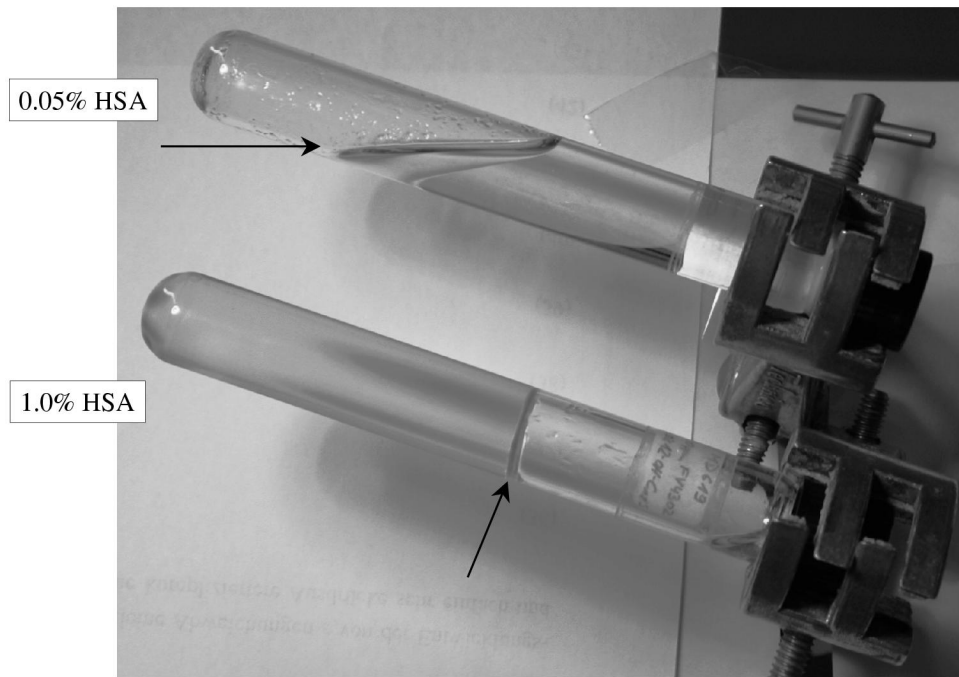


Abb. 5.5: Gelierung der Ölmatrix durch HSA; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + HSA bei  $T = 21^\circ\text{C}$ ; obere Probe: 0.39 g/l HSA, niedrigviskos; untere Probe: 8.31 g/l HSA, geliert; der Pfeil zeigt jeweils auf den Meniskus der Flüssigkeit

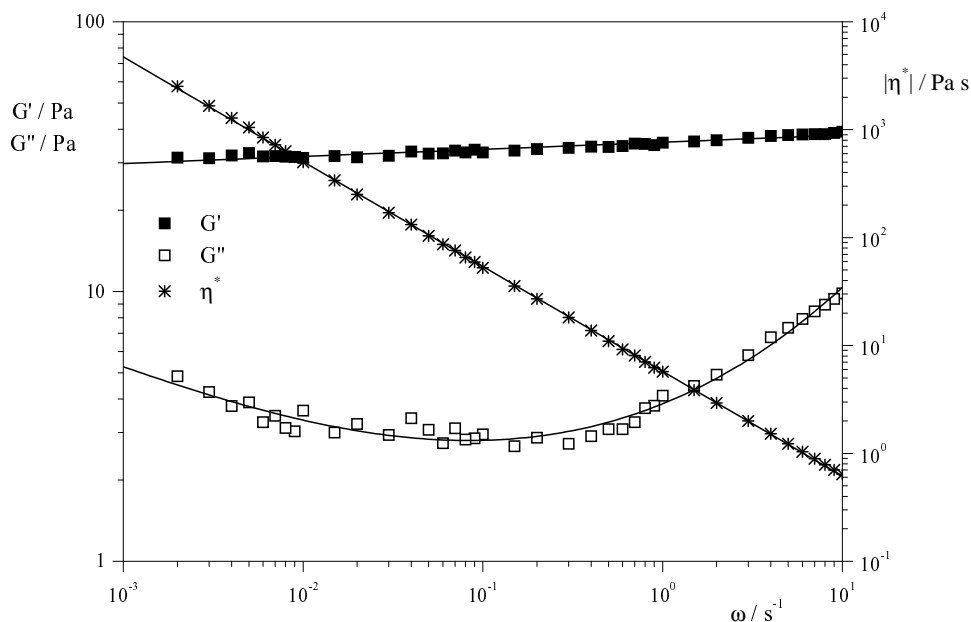


Abb. 5.6: Rheogramm des Gelzustands; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + 1.67 g/l HSA bei  $T \approx 0^\circ\text{C}$

praktische Anwendung als Dispergator muss die Fließgrenze so gewählt werden, dass die Kristalle zwar dauerhaft dispergiert bleiben, das Öl aber noch fließfähig und pump-

bar ist. In Abschnitt 2.4.2 wurde abgeschätzt, dass diese Forderung auch von sehr niedrigen Fließgrenzen unter 100 mPa erfüllt werden kann. Insofern ist zu erwarten, dass gerade die Proben mit geringer HSA-Konzentration, deren rheologische Charakterisierung kaum möglich ist, die größte Praxistauglichkeit aufweisen. HSA-Konzentrationen, die oberhalb des CP zu einer sichtbaren Gelierung führen, scheiden für den praktischen Einsatz von vornherein aus. Insofern ist der geeignete Konzentrationsbereich im Fall von HSA enorm eingeschränkt. Der Sedimentationstest unterhalb des CP bestätigt dies (Tab. 5.2 und Abb. 5.7).

Tab. 5.2: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ °C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + HSA

c(HSA) [g/l]	Ergebnis
0	32 %, klar
0.39	38 %, klar
0.82	0 %, trüb/grobflockig (*)
1.26	0 %, trüb/geliert (*)
1.67	0 %, trüb/geliert (*)
8.31	0 %, trüb/geliert (*)

(\*) Dieser Zustand bleibt auch bei längerer Beobachtungszeit (96 h) erhalten.

Bei der Probe mit 0.39 g/l HSA ist oberhalb des CP ein lockeres Gefüge kleiner flockiger Gel-Domänen zu beobachten. Diese Struktur ist zu beweglich, um die Kristalle zu dispergieren; folgerichtig sedimentieren die Paraffinkristalle wie in der entsprechenden Probe ohne HSA. Andererseits gelieren die Proben ab 1.26 g/l HSA komplett durch und sind somit für die Anwendung ebenfalls unbrauchbar.

Die bisherigen Ergebnisse haben eindeutig bewiesen, dass Dieselöl durch HSA geliert werden kann. Die DSC-Messungen lassen keine Wechselwirkungen zwischen der Gelstruktur und den Paraffinen erkennen. Eine Beteiligung der HSA am Kristallisationsprozess der Paraffine ist nicht zu erwarten. Dies kann durch ein einfaches Experiment belegt werden. Setzt man dem Dieselöl keinen FV, sondern nur HSA zu, so bildet sich unterhalb des CP die typische Kartenhausstruktur der additivfreien Öle. Man kann deshalb annehmen, dass allein der FV für die Änderung der Kristallform verantwortlich ist und HSA keinen Einfluss hat. Die Teilchengrößen, die hier nicht untersucht wurden, sollten unabhängig von der HSA-Konzentration sein.

Wenn die Gelierung und die Paraffinkristallisation vollkommen unabhängig voneinander stattfinden, müssen alle HSA-haltigen Dieselöle unabhängig von der Lage des CP im gleichen Temperaturbereich gelieren. Um dies zu überprüfen, wurde MD619 bei

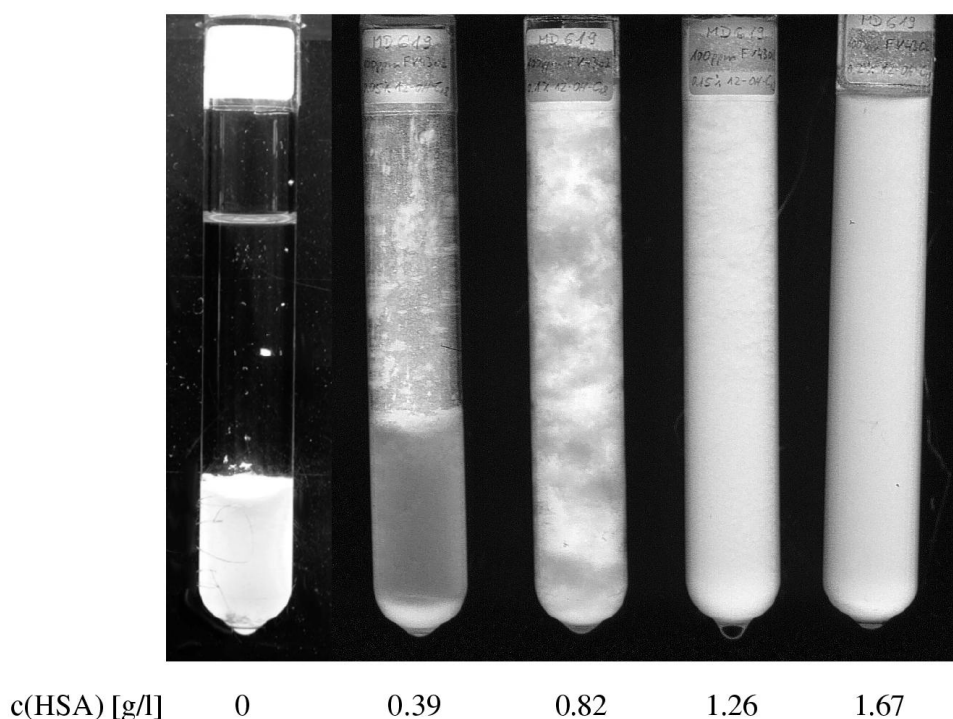


Abb. 5.7: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + HSA bei verschiedenen HSA-Konzentrationen; Sedimentationstest nach 10 h bei  $T = -19^\circ\text{C}$ ; zur Kontrastverbesserung wurden die Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet

$-14^\circ\text{C}$  entparaffiniert, d. h. von den Kristallen befreit. Man erhält mit dieser Methode ein Öl, das weitgehend die gleichen Lösungseigenschaften wie das ursprüngliche MD619, jedoch einen um 6 K tieferen CP besitzt. Der Begriff *entparaffiniert* bezeichnet folglich kein *paraffinfreies* Dieselöl.

Auf der Basis des entparaffinierten Öls wurde wiederum eine Konzentrationsreihe mit HSA bei konstanter FV-Konzentration hergestellt. Das Verhalten oberhalb des CP unterscheidet sich nicht von den zuvor untersuchten Proben. Die Aggregation der HSA führt zu einer visuell erkennbaren Erhöhung der Viskosität, bis hin zur vollständigen Gelierung. Der Gelpunkt ist unabhängig vom CP des zugrundeliegenden Öls, also unabhängig von den Paraffinen.

Die Paraffinkristallisation findet folglich in den Maschen des fibrillaren Netzwerks statt. Da das unkontrollierte Kristallwachstum wiederum zu großen plättchenförmigen Teilchen führen würde, ist in diesem System auch der Einsatz von FV unbedingt notwendig. Darüberhinaus ist darauf zu achten, dass der CP des Dieselöls unter etwa  $+10^\circ\text{C}$  liegt. Andernfalls läge der Gelpunkt unter dem CP. Damit würde man eine Situation provozieren, in der bereits Paraffinkristalle, aber noch keine stabilisierende Fließgrenze vorhanden sind. Die Folge wäre die Sedimentation trotz Einsatz eines po-

tenziellen Dispergators. Ein derart hoher CP ist jedoch in der Praxis kaum anzutreffen, sodass dieses Problem nur hypothetisch ist.

Die hier dargestellten Untersuchungen zur dispergierenden Wirkung von HSA haben gezeigt, dass sich Dieselöl grundsätzlich gelieren und die Sedimentation somit verhindern lässt. Für den praktischen Einsatz erscheint dieses Geliermittel dennoch problematisch. HSA-Konzentrationen über 1.2 g/l führen in der Kälte zu sehr hohen Viskositäten, sodass die Sedimentation als das kleinere Übel erscheint. Andererseits liegt die Konzentration, die für eine stabile Dispersion notwendig ist, bei 0.8 g/l. Der anwendungstechnisch relevante Konzentrationsbereich ist somit sehr eng. Außerdem liegen die Vorgaben der Industrie für eine ökonomisch vertretbare Additivmenge um etwa eine Größenordnung darunter.

Die Aufgabe besteht folgerichtig darin, ein geeignetes Geliermittel zu finden, welches all die geforderten Kriterien erfüllt und hinsichtlich des Konzentrationsbereichs attraktiver als HSA ist. Ein erster Schritt in diese Richtung ist der langkettige Ester Cetylpalmitat.

### 5.1.2 Cetylpalmitat

Der Ester lässt sich in der Wärme leicht in Diesel lösen. Es entstehen isotrope, niedrigviskose Lösungen. Bei beliebiger Temperatur oberhalb des CP unterscheiden sich die Proben nicht von dem additivfreien Öl, weder optisch noch hinsichtlich der Viskosität. Die klaren Lösungen oberhalb des CP zeigen im gesamten Konzentrationsbereich Newton'sches Verhalten. Insofern ist keine Tendenz für eine Gelierung oberhalb des CP erkennbar. Experimente zur Sedimentation der Paraffinkristalle unterhalb des CP liefern das zunächst überraschende Ergebnis, dass sich mit den hohen Esterkonzentrationen trotzdem stabile Dispersionen erreichen lassen. Tab. 5.3 und Abb. 5.8 zeigen die Ergebnisse des Sedimentationstests im Überblick.

Die für die Dispergierung notwendige Konzentration liegt mit 1.25 g/l geringfügig höher als bei 12-Hydroxystearinsäure. Allerdings sind die esterhaltigen Proben bei sichtbar erhöhter Viskosität noch fließfähig, während HSA gleicher Konzentration in der Kälte zu einer vollständigen Gelierung führt. Aus anwendungstechnischer Sicht erscheint daher Cetylpalmitat besser geeignet.

Um die Eignung von Cetylpalmitat als Paraffindispergator einschätzen zu können, muss geklärt werden, ob die beobachtete Dispergierung auf einer reduzierten Kristallgröße oder auf einer Fließgrenze beruht. Ein Einfluss auf die Teilchengröße kann durch ein einfaches Experiment festgestellt werden. Man stellt Proben ohne FV, der nachweislich einen Einfluss auf die Paraffinkristallisation hat, her. In diesem Fall

Tab. 5.3: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h und 96 h (4 Tage) bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Cetylpalmitat

c(Cetylpalmitat) [g/l]	nach 10 h	nach 96 h
0	32 %, klar	25 %, klar
0.40	38 %, klar	29 %, klar
0.81	0 %, trüb	76 %, klar
1.25	0 %, trüb, erhöhte Visk.	0 %, trüb, erhöhte Visk.
1.64	0 %, trüb, hochviskos	0 %, trüb, hochviskos
4.13	0 %, trüb, geliert	0 %, trüb, geliert

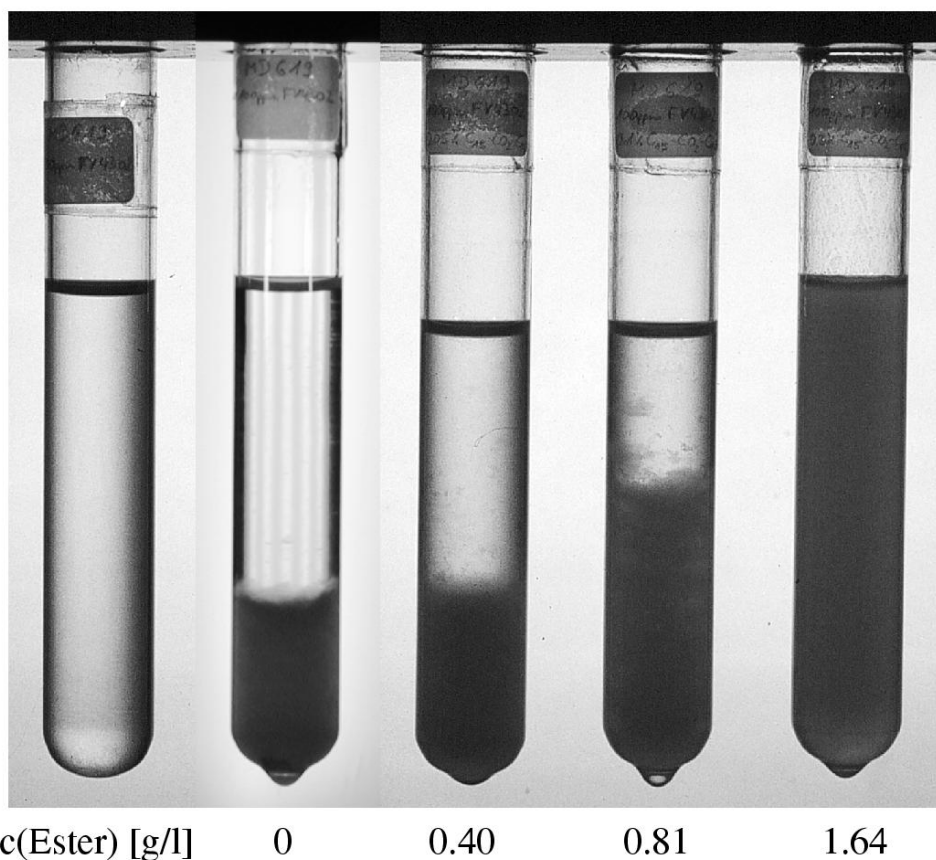


Abb. 5.8: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Cetylpalmitat bei verschiedenen Ester-Konzentrationen; Sedimentationstest nach 96 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ganz links zum Vergleich eine völlig isotrope Probe

wird die Ausbildung der Kartenhausstruktur durch den Ester nicht verhindert. Eine Beeinflussung von Kristallform und -größe kann somit ausgeschlossen werden. Wie der Sedimentationstest der Probe mit der höchsten Esterkonzentration bereits zeigt, muss die Dispergierung auf den veränderten rheologischen Eigenschaften der Ölphase beruhen. Ein qualitatives Indiz dafür ist auch die abrupt einsetzende Stabilisierung der

Dispersion ab einer bestimmten Esterkonzentration. Ein Einfluss auf die Kristallgröße äußert sich im allgemeinen durch eine graduelle Verbesserung, wie das Beispiel des FV zeigt (Abschnitt 4.2).

Abgesehen von der höchsten Esterkonzentration fließen die stabilen Dispersionen unter ihrem eigenen Gewicht. Man muss deshalb sehr niedrige Fließgrenzen erwarten; von einer Gelierung im klassischen Sinn kann bei diesen Proben nicht gesprochen werden. Der Luftblasentest bei  $-19^{\circ}\text{C}$ , der als qualitativer Nachweis für die Gelbildung dient, liefert die erwarteten Ergebnisse. Im Fall der sedimentierenden Proben sind die Luftblasen umgehend nach ihrer Erzeugung wieder verschwunden. Die beiden Proben mit mindestens  $1.64\text{ g/l}$  Cetylpalmitat vermögen jedoch kleinste Luftblasen über längere Zeit zu dispergieren. Gemäß Abschnitt 3.2 lässt dies auf eine Fließgrenze oberhalb  $500\text{ mPa}$  schließen.

Um den Einfluss von Cetylpalmitat auf die Rheologie des Dieselöls zu untersuchen, wurde die scheinbare Viskosität bei konstanter Kühlrate gemessen. Abb. 5.9 stellt die Messwerte bei verschiedenen Esterkonzentrationen dar. Oberhalb des CP zeigen alle Lösungen Newton'sches Verhalten; die Viskosität liegt unabhängig von der Esterkonzentration bei  $10\text{ mPa s}$ . Am CP steigt die Viskosität um etwa zwei Größenordnungen an; dies kann auf den FV zurückgeführt werden, wie die entsprechende esterfreie Probe zeigt. Erst unterhalb des CP unterscheiden sich die Kurven deutlich voneinander. Bei  $-16^{\circ}\text{C}$  nimmt die Viskosität der Probe mit  $1.25\text{ g/l}$  Cetylpalmitat um eine weitere Größenordnung zu. Die höher konzentrierte Lösung mit  $1.64\text{ g/l}$  Ester besitzt bei  $-12^{\circ}\text{C}$  einen Sprung von zwei Größenordnungen. Die Kurven der sedimentierenden Proben hingegen verlaufen im gesamten Temperaturbereich nahezu identisch. Die Korrelation zwischen der erhöhten Viskosität und der Dispergierung ist offensichtlich.

Die Fließgrenze, die sich aus Abb. 5.9 abschätzen lässt, liegt für die hochviskose Suspension mit  $1.64\text{ g/l}$  Ester bei  $800\text{ mPa}$ . Für die andere dispergierende Probe mit  $1.25\text{ g/l}$  Ester findet man eine Fließgrenze von  $90\text{ mPa}$ . Beide Werte sind konsistent mit den Ergebnissen des Sedimentations- und des Luftblasentests. Die höhere Fließgrenze ist für die Demobilisierung sowohl der Luftblasen als auch der Paraffinkristalle geeignet. Die geringer konzentrierte Probe kann zwar keine Luftblasen dispergieren, für die Stabilisierung der Kristalle ist die Fließgrenze jedoch ausreichend. Gemäß Gl. 2.38 kann eine Fließgrenze von  $90\text{ mPa}$  Paraffinkristalle bis zu einem Durchmesser von ca.  $135\text{ }\mu\text{m}$  an der Sedimentation hindern.

Wenn allein die zusätzliche Erhöhung der Viskosität unterhalb des CP für die Dispergierung verantwortlich ist, muss es Abb. 5.9 entsprechend ein Temperaturintervall geben, in dem der Ester noch keine dispergierende Wirkung hat. So sollten z. B. bei  $-11^{\circ}\text{C}$  alle Proben sedimentieren, da sich die Viskositäten kaum voneinander unter-

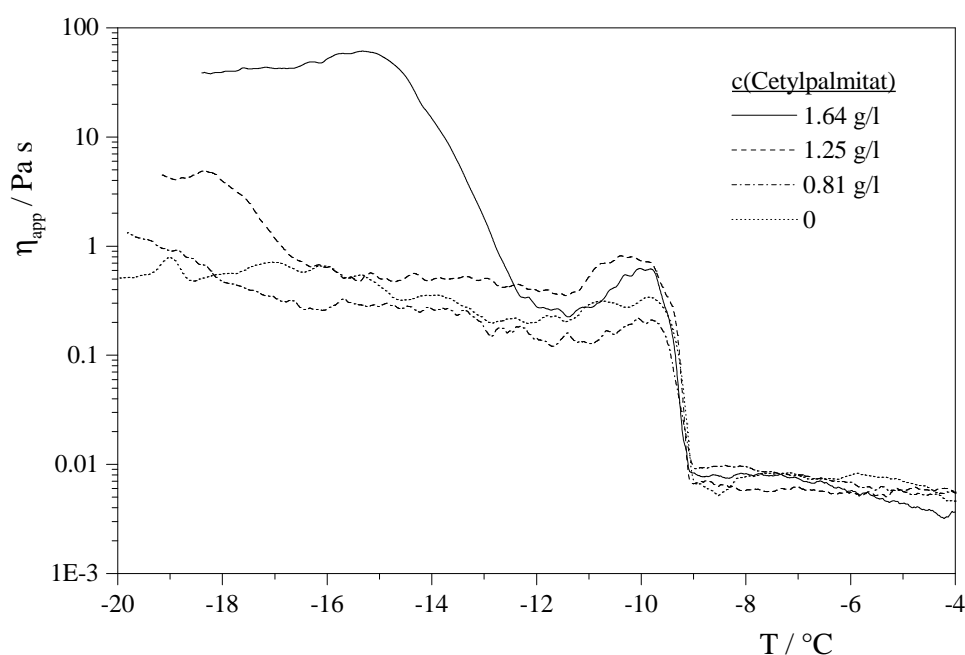


Abb. 5.9: Scheinbare Viskosität von Systemen MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Cetylpalmitat als Funktion der Temperatur; die Proben wurden während der Abkühlung mit  $\Delta T = -0.2 \text{ K/min}$  einer permanenten Scherung von  $\dot{\gamma} = 0.02 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt

scheiden. Das Experiment bestätigt diese Erwartung (Tab. 5.4). Wie Abb. 5.9 vermuten lässt, zeigt die Probe mit 1.64 g/l Cetylpalmitat bei  $-13^\circ\text{C}$  bereits eine stabile Disper- sion, während alle anderen noch sedimentieren.

Tab. 5.4: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -11^\circ\text{C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Cetylpalmitat

c(Cetylpalmitat) [g/l]	Ergebnis
0	15 %, klar
0.40	12 %, klar
0.81	15 %, klar
1.25	19 %, klar
1.64	75 %, klar (*)

(\*) Diese Probe bildet ein sehr lockeres, flockiges Sediment. Bereits bei  $T = -13^\circ\text{C}$  kann man bei erhöhter Viskosität keine Sedimentation mehr beobachten, während alle anderen Proben noch sedimentieren.

Abschließend wurde untersucht, ob die Gelierung unterhalb des CP in kalorimetri- schen Messungen erkennbar ist. Abb. 5.10 stellt die DSC-Kurven der zuvor diskutierten Proben dar. Oberhalb des CP ist bei keiner der Lösungen eine Umwandlung erkennbar. Der CP wird durch den Ester nicht beeinflusst. Unterhalb des CP weisen die beiden



dispergierenden Proben ein zusätzliches exothermes Signal auf. Dieses muss mit der Zunahme der scheinbaren Viskosität zusammenhängen. Insofern bestätigt die DSC die Gelierung der Suspension durch Cetylpalmitat. Die Messkurven der sedimentierenden Proben verlaufen praktisch deckungsgleich. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass der Ester nicht an der Paraffinkristallisation beteiligt ist und folgerichtig keinen Einfluss auf den Volumenbruch hat.

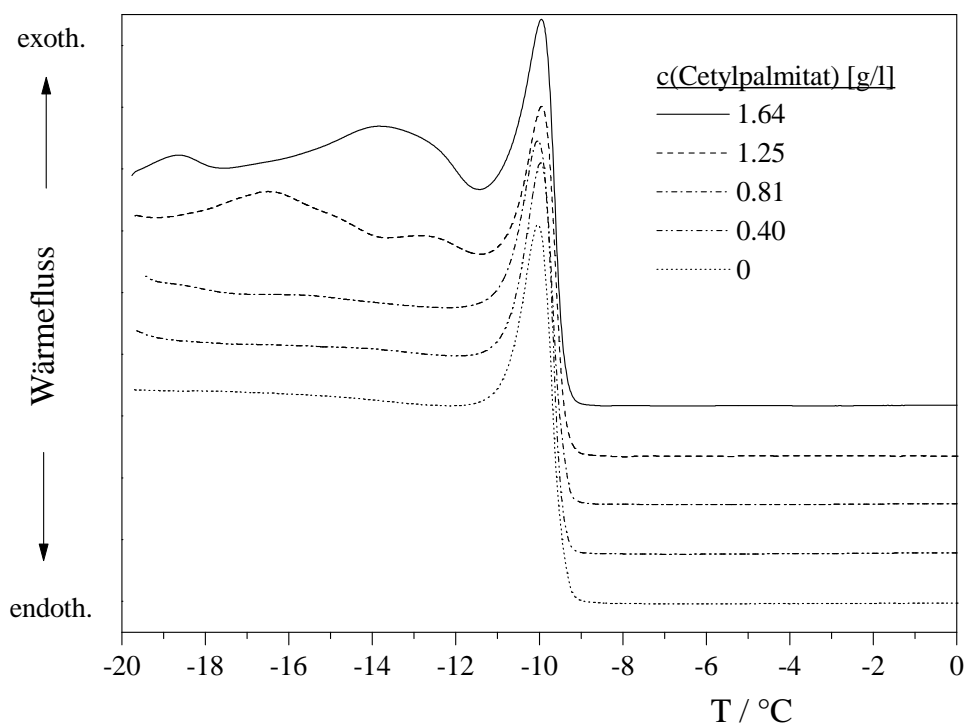


Abb. 5.10: DSC-Signale des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Cetylpalmitat bei verschiedenen Ester-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit 0.2 K/min und normiert auf die Einwaage

Zusammenfassend lassen sich die Versuche, Cetylpalmitat als Paraffindispersgator einzusetzen, konträr beurteilen. Der Vorteil gegenüber HSA ist das akzeptable Fließverhalten der Dispersionen bei tiefen Temperaturen. Andererseits lassen einige Ergebnisse dieses Additiv als problematisch erscheinen. Die relativ hohen Konzentrationen, die notwendig sind, liegen um mindestens eine Größenordnung über den Vorgaben der Industrie. Trotz der hohen Konzentrationen liegen die Gelpunkte sehr niedrig, sodass der Einsatz von Cetylpalmitat nur bei Dieselölen mit entsprechend niedrigem CP erfolgversprechend ist. Gerade das hier untersuchte Beispiel hat gezeigt, dass Kraftstoffe mit höherem CP nicht im gesamten Temperaturbereich stabilisiert werden können. Die weiteren Bemühungen gelten folglich Geliermitteln, die bereits bei sehr geringer Konzentration hinreichend hohe Gelpunkte besitzen. In diesem Punkt hat sich das kommerzielle Geliermittel *Millad 3988* der Fa. Mulliken Chemicals als Fortschritt erwiesen.

### 5.1.3 Millad 3988

Millad 3988 (abgekürzt M3988) ist ein Geliermittel, das kommerziell bereits in einigen Branchen zum Einsatz kommt. Es besticht im Vergleich mit anderen Geliermitteln durch die geringen Konzentrationen, die für den Aufbau einer Fließgrenze notwendig sind. Die ursprüngliche Motivation, M3988 zu untersuchen, zielte jedoch nicht auf seine gelierenden Eigenschaften ab. Alternativ wird es auch eingesetzt, um die Kristallgröße beim Erstarren von Polypropylen-Schmelzen zu kontrollieren. Dabei stellt M3988 eine große Zahl an Kristallkeimen zur Verfügung, auf die das Polymer aufwachsen kann. In günstigen Fällen bleiben die Kristalle so klein, dass man ein transparentes Polymer erhält. Die Analogie zur Problemstellung dieser Arbeit gab Anlass zu der Hoffnung, dass man in Dieselölen einen ähnlichen Effekt erzielen kann. Die Experimente konnten diese Erwartung leider nicht erfüllen.

Dennoch bietet sich M3988 als Paraffindispersgator an. Die Wirkung beruht dabei auf seinen gelierenden Eigenschaften. Wie Tab. 5.5 zeigt, erhält man bereits bei sehr geringen Konzentrationen ab 0.16 g/l stabile Dispersionen. Bereits bei 0.83 g/l wird die Suspension bei  $-19\text{ °C}$  jedoch so zähflüssig, dass sie für die Anwendung ungeeignet erscheint. Bei noch höheren Konzentrationen fällt M3988 bereits bei Raumtemperatur aus; unterhalb des CP beobachtet man dann Sedimente, die sich scharf von einer klaren Ölphase abgrenzen.

Tab. 5.5: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ °C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + M3988

c(M3988) [g/l]	Ergebnis
0	32 %, klar
0.08	55 %, klar
0.16	0 %, trüb
0.41	0 %, erhöhte Visk.
0.83	0 %, hochviskos
1.24	41 %, klar (*)
1.64	49 %, klar (*)

(\*) Das Additiv fällt bei Raumtemperatur kristallin aus und sedimentiert.

Die Geleigenschaften der dispergierenden Systeme sind bereits bei Raumtemperatur mit bloßem Auge erkennbar. Diese Proben können auch Luftblasen langfristig dispergieren. Aus anwendungstechnischer Sicht haben viele Organogele das Problem, dass sich die Geleigenschaften nach dem Überschreiten der Fließgrenze erst wieder nach einem vollständigen Temperaturzyklus ausbilden. Hier war die Fließgrenze jedoch zumindest visuell direkt nach der Scherung bei unveränderter Temperatur wieder

erkennbar. Dies ist für das vorliegende Problem als besonderer Vorteil zu werten.

Hinweise auf eine Beteiligung des Additivs an der Paraffinkristallisation konnten nicht gefunden werden. So bildet sich z. B. in Proben, in denen M3988 ohne FV eingesetzt wird, die Kartenhausstruktur der additivfreien Öle.

Fasst man die wenigen Experimente, die an Systemen mit M3988 durchgeführt wurden, zusammen, muss man den Einsatz dieses Geliermittels als Paraffindispersgator durchaus in Betracht ziehen. Besonders die geringen Konzentrationen, die für eine stabile Dispersion ausreichen, fallen im Vergleich zu anderen Geliermitteln positiv auf.

## 5.2 Gelierung durch Blockcopolymere

Die hier untersuchten Copolymere werden unter dem Handelsnamen *Kraton*<sup>®</sup> von Kraton Polymers, Eschborn vertrieben. Die verschiedenen Kratontypen, die zur Verfügung standen, unterscheiden sich in der Anzahl der Blöcke und im Gewichtsverhältnis der einzelnen Blöcke. Nähere Details findet man in Abschnitt 3.1. Alle Kratone lassen sich im untersuchten Konzentrationsbereich bis 8.3 g/l bei 50 °C leicht in Dieselöl lösen. Bei Raumtemperatur sind die Lösungen optisch klar und niedrigviskos. Erkennbare Anzeichen für eine Gelierung gibt es nicht. Bevor detaillierte Untersuchungen durchgeführt wurden, sollte die Eignung der Blockcopolymere als Paraffindispersgatoren festgestellt werden. Deshalb wurden zunächst Sedimentationstests der kristallhaltigen Proben durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass das Diblockcopolymer *Kraton G1702* die Sedimentation der Paraffinkristalle nicht verhindern kann, während die beiden Triblockcopolymere *Kraton G1650* und *Kraton G1726* stabile Dispersionen liefern. Einzelheiten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und diskutiert.

### 5.2.1 Kraton G1650

Kraton G1650 ist ein lineares Triblockcopolymer des Typs ABA mit Polystyrol-Endblöcken und einem paraffinähnlichen Mittelblock aus Polyethylen/-butylen. Der PS-Anteil beträgt ca. 30 Gew.%, sodass die mittlere molare Zusammensetzung PS<sub>140</sub>-PE/PB<sub>1660</sub>-PS<sub>140</sub> bei einer angenommenen Molmasse von 100 000 g/mol entspricht. Die Bildung von Organogelen auf Basis von Blockcopolymeren ist in der Literatur hinreichend beschrieben (vgl. Abschnitt 2.4.2); die Gelierung von Dieselöl wurde jedoch noch nicht untersucht. Das Prinzip der Strukturbildung der Copolymere in Lösung beruht auf der unterschiedlichen Affinität der Blöcke zum jeweiligen Lösungsmittel. Sofern Dieselöl ein besseres Lösungsmittel für den B-Block als für die A-Blöcke ist, sollte die

Gelierung möglich sein. Der Sedimentationstest bei  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeigt, dass Copolymer-Konzentrationen ab  $0.39\text{ g/l}$  langfristig stabile Dispersionen liefern (Tab. 5.6). Der anwendungstechnisch interessante Konzentrationsbereich wird nach oben hin durch die vollständige Gelierung der Probe begrenzt.

Tab. 5.6: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h und nach 96 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; System MD619 +  $0.04\text{ g/l}$  FV4302 + Kraton G1650

c(G1650) [g/l]	nach 10 h	nach 96 h
0	32 %, klar	25 %, klar
0.07	65 %, klar	31 %, klar
0.13	90 %, klar	43 %, klar
0.20	97 %, klar	81 %, klar
0.39	0 %, trüb	0 %, trüb
0.82	0 %, trüb	0 %, trüb
1.65	0 %, trüb, hochviskos	0 %, trüb, hochviskos
8.31	0 %, trüb, geliert	0 %, trüb, geliert

Die Probe mit der größten Kraton-Konzentration beweist, dass die Dispergierung der Paraffinkristalle auf der Existenz einer Fließgrenze beruht. Um einen Einfluss des Polymers auf die Paraffinkristallisation ausschließen zu können, wurden entsprechende Proben ohne FV hergestellt. Eine Lösung mit  $0.13\text{ g/l}$  Kraton G1650 ohne FV bildet unterhalb des CP die Kartenhausstruktur des additivfreien Öls, während die gleiche Probe mit FV sedimentiert. Dies ist ein eindeutiges Indiz, dass das Blockcopolymer keinen Einfluss auf die Kristallform und -größe hat. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Kristallgrößen der hier untersuchten Proben einheitlich sind und nur von der FV-Konzentration abhängen. Der hohe Aufwand, den die Untersuchung der isolierten Kristalle bedeutet hätte, erschien in diesem Fall nicht gerechtfertigt.

Die Gelierung der Suspension kann zwar bei niedrigen Polymer-Konzentrationen nicht mit bloßem Auge erkannt, jedoch mit den zur Verfügung stehenden qualitativen und quantitativen Methoden bestätigt werden. Der Luftblasentest zeigt, dass die Fließgrenze der dispergierenden Proben hinreichend hoch ist, um die Kristalle dauerhaft an der Sedimentation zu hindern (Tab. 5.7). Bei den geringer konzentrierten Proben führt der Auftrieb der Luftblasen zu einem Aufrahmen der Kristalle. In einer Newton'schen Suspension, in der sich die Teilchen ohne gegenseitige Beeinflussung bewegen können, ist dies unmöglich, wie das Beispiel des FV zeigt. Die Luftblasen sollten ungehindert in der Suspension aufsteigen können und an der Probenoberfläche verschwinden. Im vorliegenden Fall muss das Teilchenkollektiv den aufsteigenden Luftblasen einen großen Widerstand entgegensetzen. Dieser reicht zwar bei geringer Polymerkonzentration nicht aus, um die Luftblasen zu dispergieren, führt aber dazu, dass diese das Kri-

stallgefüge bis zur Probenoberflächen ‚vor sich hertreiben‘. Demzufolge muss es auch in den Proben mit geringer Kraton-Konzentration eine schwache Netzwerkstruktur geben. Führt man das Experiment knapp oberhalb des CP durch, bleiben die Luftblasen ebenfalls über lange Zeit dispergiert (Abb. 5.11). Man muss deshalb davon ausgehen, dass die Paraffinkristalle an der Mikrostruktur des Gels nicht beteiligt sind.

Tab. 5.7: Luftblasentest nach 8 h bzw. 24 h bei  $T = -19^\circ\text{C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1650

c(G1650) [g/l]	nach 8 h	nach 24 h
0	keine Blasen im Öl	keine Blasen im Öl
0.07	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt
0.13	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt
0.20	Blasen sind dispergiert	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt
0.39	Blasen sind dispergiert	Blasen sind dispergiert
0.82	Blasen sind dispergiert	Blasen sind dispergiert
1.65	Blasen sind dispergiert	Blasen sind dispergiert

Sowohl der Sedimentations- als auch der Luftblasentest lassen einen messbaren Anstieg der Viskosität mit der Polymerkonzentration erwarten. Oberhalb des Gelübergangs handelt es sich bei allen Konzentrationen um Newton'sche Flüssigkeiten. Die Viskosität steigt dabei mit der Konzentration des Blockcopolymers von 3 mPa s auf 10 mPa s an. Da die Gelierung in MD619 erst mit dem Erreichen des CP einsetzt, ist der Einfluss der Gelierung auf die Viskosität der Probe alleine nicht messbar. In Abb. 5.12 ist der Temperaturverlauf der scheinbaren Viskosität bei konstanter Kühlrate dargestellt. Bei allen Proben beobachtet man am CP den typischen sprunghaften Viskositätsanstieg. Im Fall der gelierenden Proben führt dieser jedoch zu Werten außerhalb des Messbereichs des Rheometers. Somit ist die Bestimmung der Fließgrenze gerade für diese interessanten Systeme nicht möglich. Der Sedimentationstest hatte gezeigt, dass für eine stabile Dispersion eine Copolymerkonzentration von 0.39 g/l ausreicht. Die Fließgrenze dieser Probe bei  $-19^\circ\text{C}$  lässt sich mit etwa 370 mPa abschätzen. Die Fließgrenze der höher konzentrierten Proben liegt jenseits 1.5 Pa.

Der Luftblasentest oberhalb des CP hatte bereits gezeigt, dass die Ausbildung der Gelstruktur von den Paraffinkristallen unabhängig ist. Um enthalpische Wechselwir-

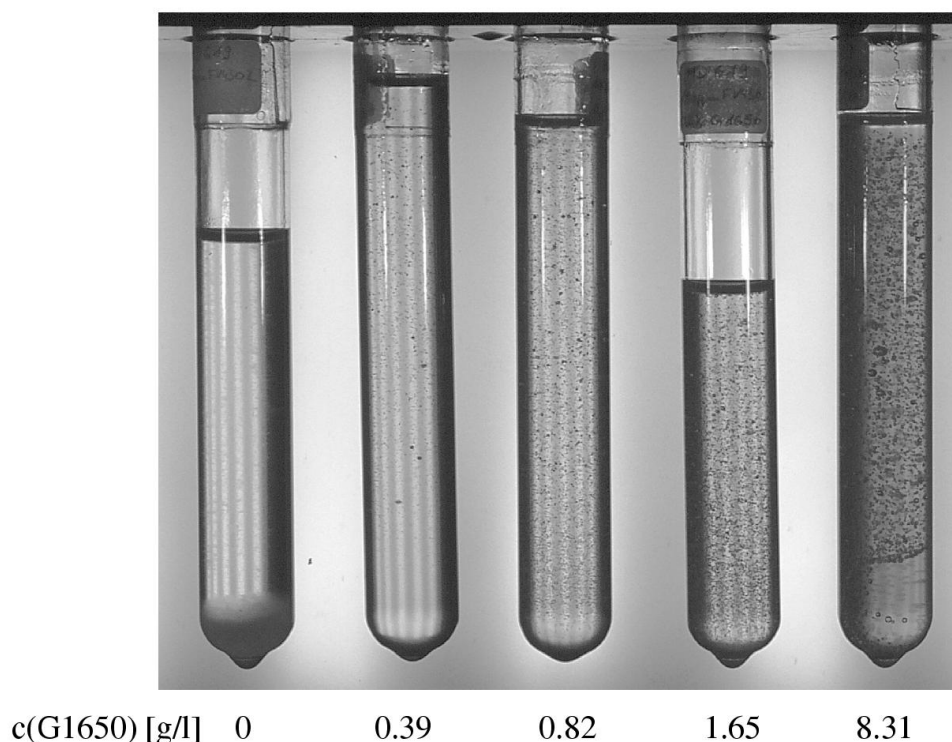


Abb. 5.11: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1650 bei verschiedenen Copolymer-Konzentrationen; aufgenommen 10 h nach Erzeugen der Luftblasen bei  $T = -9^\circ\text{C}$

kungen zwischen dem Copolymer und den Paraffinen ausschließen zu können, wurden DSC-Messungen durchgeführt. In Abb. 5.13 sind die Messkurven bei verschiedenen Copolymerkonzentrationen dargestellt. Das große exotherme Signal der Paraffinkristallisation ist bei allen Proben nahezu identisch. Auffällig ist jedoch bei den höher konzentrierten Lösungen ein zusätzliches kleines Signal knapp oberhalb des CP. Dies betrifft gerade diejenigen Proben, die in diesem Temperaturbereich einen ungewöhnlich großen Anstieg der Viskosität aufweisen. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass das kleine DSC-Signal oberhalb des CP tatsächlich auf die Gelierung zurückzuführen ist. Die Beobachtung, dass der Luftblasentest bei  $-7^\circ\text{C}$  noch negativ, bei  $-9^\circ\text{C}$  aber bereits positiv verläuft, stützt diese Annahme.

Wenn man das schwache DSC-Signal oberhalb des CP dem Sol-Gel-Übergang zuordnet und annimmt, dass die Gelierung unabhängig von den Paraffinen stattfindet, sollten sich die beiden Peaks durch Verschieben des CP voneinander trennen lassen. Um dies zu überprüfen, wurde das Dieselöl MD619 bei  $-16^\circ\text{C}$  entparaffiniert und als Basis für entsprechende Proben benutzt. Abb. 5.14 stellt die DSC-Kurven dieser Proben dar. Wiederum findet man knapp oberhalb des CP ein zusätzliches exothermes Signal, d. h. zwischen den beiden Signalen gibt es einen ursächlichen Zusammenhang. Die Trennung

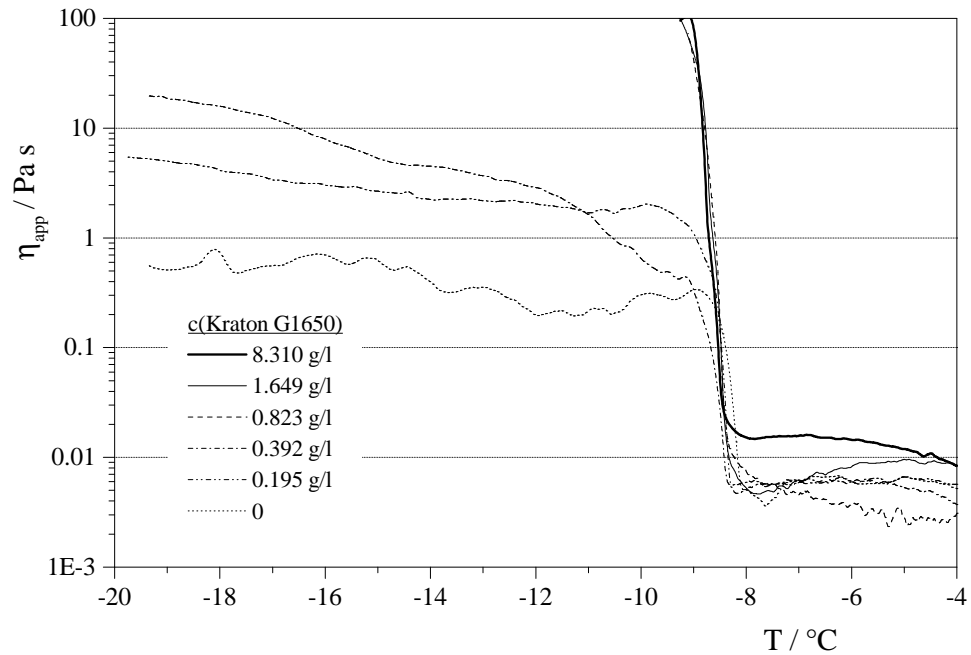


Abb. 5.12: Scheinbare Viskosität von Systemen MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1650 als Funktion der Temperatur; die Proben wurden während der Abkühlung mit  $\Delta T = -0.2 \text{ K/min}$  einer permanenten Scherung von  $\dot{\gamma} = 0.02 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt

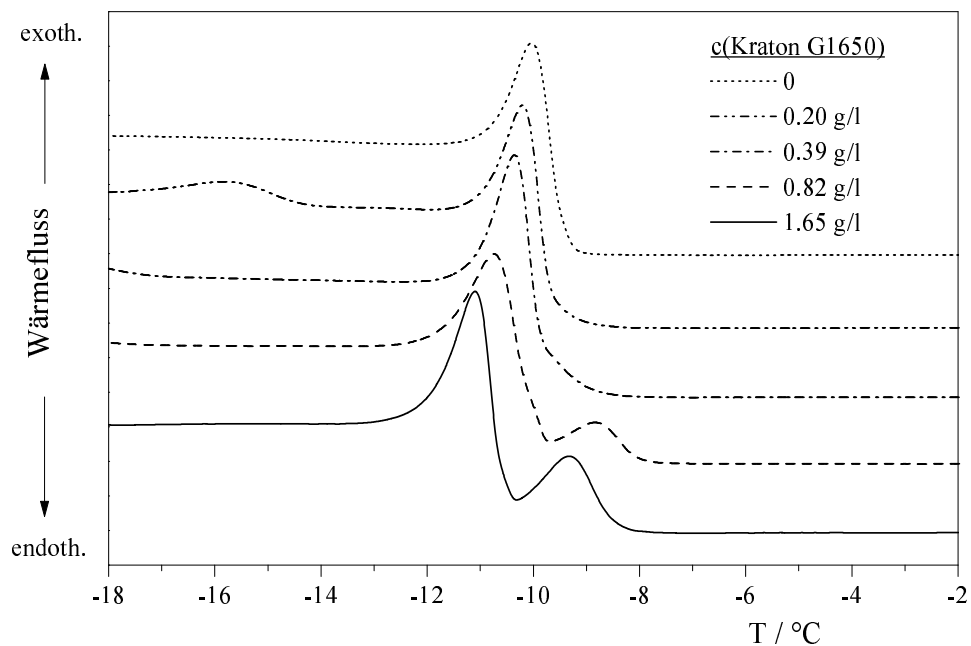


Abb. 5.13: DSC-Signale des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1650 bei verschiedenen Kraton-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2 \text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

der Signale durch Verschieben des CP ist nicht möglich. Der Luftblasentest verläuft hier

im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Proben mit höherem CP bei  $-9^{\circ}\text{C}$  negativ. Bei  $-16^{\circ}\text{C}$  hingegen, also unmittelbar vor Erreichen des CP, bleiben die Luftblasen dispergiert. Erwartungsgemäß ergibt auch der Sedimentationstest bei  $T = -19^{\circ}\text{C}$  entsprechend gute Ergebnisse. Das kleine DSC-Signal muss folglich mit der Gelierung bzw. der Paraffinkristallisation zusammenhängen. Die Verschiebung des Gelpunkts mit dem CP des Öls ist jedoch überraschend und passt nicht zu der bisherigen Vorstellung, die Gelierung liefе unabhängig von den Paraffinen ab.

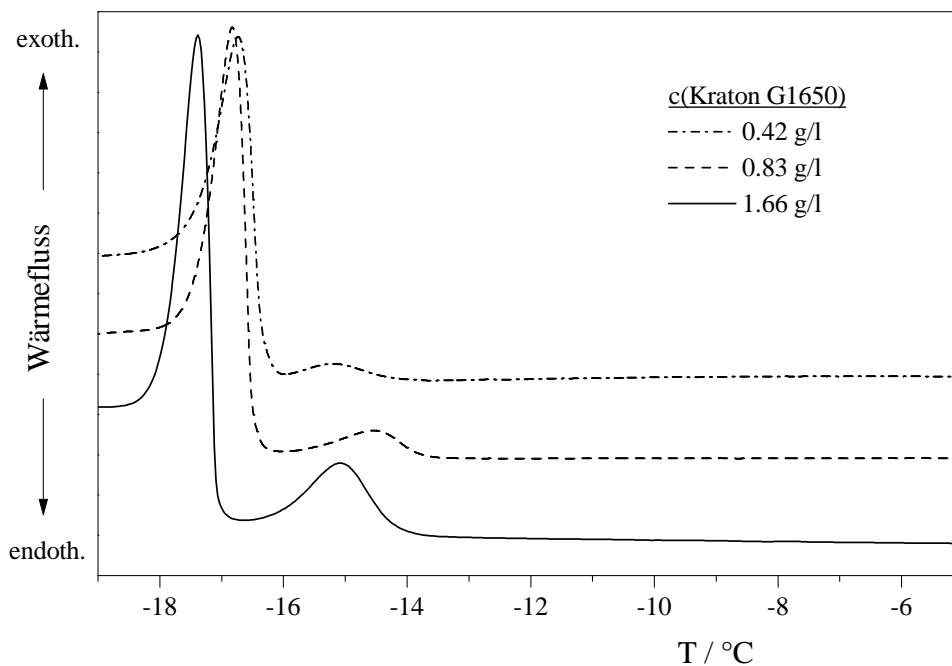


Abb. 5.14: DSC-Signale des Systems MD619 (entparaff. bei  $-16^{\circ}\text{C}$ ) +  $0.04\text{ g/l}$  FV4302 + Kraton G1650 bei verschiedenen Kraton-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2\text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

Der offensichtliche Zusammenhang zwischen dem CP und dem Sol-Gel-Übergang ist aus anwendungstechnischer Sicht ein großer Vorteil. Bei den bereits diskutierten niedermolekularen Geliermitteln spielt die Anwesenheit der Paraffine für die Gelierung keine Rolle. Der Gelpunkt hängt dort nur von der Additivkonzentration ab und ist vom CP unabhängig. Für den Einsatz als Dispergator bedeutet dies eine Einschränkung, weil der CP grundsätzlich unter dem Gelpunkt liegen muss. Im Fall des Triblockcopolymers Kraton G1650 verschiebt sich der Gelpunkt mit dem CP des Öls. Bis in den Bereich des CP bleiben die Öle niedrigviskos; dies ist für die Anwendung erwünscht. Bevor der Kristallisationsprozess einsetzt, baut sich die notwendige Fließgrenze auf. Das Copolymer passt sich praktisch den Eigenschaften des Dieselöls an. Somit erscheint Kraton G1650 geeignet, um auch Öle mit deutlich höherem CP gegen Sedimentation



zu stabilisieren. Dieser Aspekt wurde an den beiden Ölen MD474 (CP = +4.3 °C) und MD283 (CP = +0.5 °C) verifiziert. Tab. 5.8 bietet einen Überblick über die entsprechenden Sedimentationsversuche. Die Temperatur wurde mit  $-7^{\circ}\text{C}$  so gewählt, dass der Abstand zum CP etwa genauso groß ist wie bei den Versuchen an MD619. Außerdem ist ein direkter Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen möglich, da die Lösungen in MD619 bei dieser Temperatur noch keinen Hinweis auf eine Gelierung liefern. Bei  $-19^{\circ}\text{C}$  sind alle Proben auf Basis MD474/MD283 fest. Aufgrund der großen Differenz zum CP ist der PP wahrscheinlich schon unterschritten.

Tab. 5.8: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -7^{\circ}\text{C}$ ; Systeme 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1650 in MD474 bzw. MD283

c(G1650) [g/l]	in MD474	in MD283
0	54 %, klar	34 %, klar
0.13	0 %, trüb (*)	0 %, trüb (*)
0.26	0 %, trüb (*)	0 %, trüb (*)
0.39	0 %, trüb (*)	0 %, trüb (*)
0.65	0 %, trüb, erhöhte Visk. (*)	0 %, trüb (*)

(\*) Luftblasen bleiben dispergiert.

Man findet im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich stabile Dispersionen. Im Vergleich zu MD619 reicht bereits ein Drittel der Additivmenge aus, um die Sedimentation der Paraffinkristalle zu verhindern. Möglicherweise hängt dies mit dem höheren Paraffingehalt von MD474 bzw. MD283 zusammen. Erwartungsgemäß bestehen alle dispergierenden Proben den Luftblasentest.

Die abschließende Beurteilung von Kraton G1650 lässt dieses Copolymer durchaus als Paraffindispersgator geeignet erscheinen. Besonders die Variation des Gelpunkts mit dem CP macht sich anderen Geliermitteln gegenüber als Vorteil bemerkbar. Die Konzentration lässt sich ohne Aufwand so einstellen, dass die Paraffinkristalle dispergiert bleiben, die Suspension aber dennoch fließt.

Auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse lässt sich ein Mechanismus des Sol-Gel-Übergangs entwickeln, der teilweise von der einschlägigen Literatur über Kraton-Gele abweicht. Besondere Berücksichtigung muss dabei die Tatsache finden, dass der Gelpunkt nicht von der Copolymer-Konzentration, sondern vom CP des Dieselöls abhängt. Wie in der Literatur beschrieben, kann man oberhalb des Gelpunkts von Copolymer-Mizellen ausgehen. Wie Experimente gezeigt haben, ist Polystyrol in Dieselöl praktisch unlöslich. Dementsprechend bilden die PS-Blöcke einen kompakten amorphen Mizellkern; der paraffinähnliche B-Block hüllt den Kern ein und sorgt für die Löslichkeit des Polymers. Aufgrund der geringen Konzentrationen sind Verbrückungen zwischen be-

nachbarten Mizellen über einen B-Block selten (vgl. auch Abschnitt 2.4.2). Der geringe Vernetzungsgrad führt vermutlich zu kleinen Mizellverbänden. Innerhalb der Domänen liegen Geleigenschaften vor, makroskopisch jedoch nicht, weil sich die Aggregate noch problemlos aneinander vorbeibewegen können. Die Lösungen sind niedrigviskos und zeigen Newton'sches Verhalten. Kommt man durch Abkühlen der Lösung in den Sättigungsbereich der Paraffine, bilden sich erste kleine Aggregate aus Paraffinmolekülen. Aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Paraffinen und dem B-Block erfolgt diese Aggregation bevorzugt innerhalb der Mizellhülle. Die Anreicherung der Paraffinmoleküle in der Mizellhülle begünstigt die Kristallisation, sodass sich der CP gegenüber dem additivfreien Öl geringfügig erhöht. Die Grenzfläche zum Mizellkern hat dabei einen stabilisierenden Einfluss. Dieses Prinzip ist der lamellaren Anordnung von Alkanen auf flüssigen Oberflächen vollkommen analog. Gleichzeitig quillt die Mizellhülle durch die Aufnahme der Paraffine auf; der effektive Mizellradius nimmt zu. Makroskopisch muss sich dies durch eine erkennbare Erhöhung der Viskosität bemerkbar machen, sobald sich die Mizellaggregate aufgrund ihrer Größe nicht mehr ungehindert bewegen können. Der Extremfall ist die vollständige Gelierung der Probe.

Die Aufnahmekapazität der Mizellhülle ist naturgemäß begrenzt. Dementsprechend kann dort nur ein geringer Teil der Paraffine kristallisieren. Nach der Sättigung der Mizellhülle kristallisiert der überwiegende Teil der Paraffine in der Ölphase. Es gibt also zwei Kristallisationsprozesse, die nacheinander an verschiedenen Orten ablaufen. Folgerichtig weisen die DSC-Messungen zwei Kristallisationspeaks auf. Die Intensität des kleinen Peaks nimmt mit dem Volumenbruch der Mizellen und somit mit der Polymerkonzentration zu. Dieses Signal hängt zwar mit der Gelierung zusammen, ist aber letztlich auf die Paraffinkristallisation zurückzuführen. Sein Ursprung unterscheidet sich deshalb grundsätzlich von den DSC-Signalen, die von den niedermolekularen Geliermitteln verursacht werden.

Der Wirkmechanismus von Kraton G1650 weist eine Analogie zu dem teilkristallinen Blockcopolymer PE-PEP, das in Abschnitt 2.4.1 kurz skizziert wurde, auf. Die Literatur zu diesem Copolymer postuliert ebenfalls die Bildung von Mizellen, in deren Hülle sich die Paraffine einlagern und kristallisieren [57, 182, 176, 181]. Die Kristallisation wird durch die Grenzfläche zwischen Mizellkern und -hülle begünstigt. Der erfolgreiche Transfer dieses Prinzips auf Kraton G1650 zeigt, dass eine paraffinartige Struktur des Mizellkerns wie im Fall des PE-PEP nicht zwingend notwendig ist. Entscheidend ist offensichtlich nur, dass die Struktur der Mizellhülle die Aufnahme der Paraffinmoleküle ermöglicht. Insofern bietet sich hier viel Spielraum für die weitere Entwicklung von Paraffindispergatoren.

Trotz des direkten Zusammenhangs zwischen Gelierung und Paraffinkristallisation hat

Kraton G1650 keinen Einfluss auf den Großteil der Kristalle. Um die Größe und Form der Teilchen kontrollieren zu können, ist wie bei den niedermolekularen Geliermitteln unbedingt auch ein Fließverbesserer einzusetzen. Um den postulierten Mechanismus zu bestätigen, wurden analoge Untersuchungen an anderen Kratonen durchgeführt.

### 5.2.2 Kraton G1702

Kraton G1702 besitzt im Gegensatz zu Kraton G1650 nur zwei Blöcke (Typ AB), einen Polystyrol-Block und einen aus Polyethylen/-propylen. Der PS-Anteil beträgt ca. 28 Gew.%. Diblockcopolymere können grundsätzlich keine Organogele gemäß Abschnitt 2.4.2 bilden, da es keine Möglichkeit zur Vernetzung über die B-Blöcke gibt.

Der Sedimentationstest bei  $-19^{\circ}\text{C}$  ergibt für alle Proben das gleiche Ergebnis. Unabhängig von der Kraton-Konzentration findet man ein Sedimentvolumen von ca. 35 %, das schon allein durch den Einsatz des FV zustande kommt. Das Diblockcopolymer hat folglich keinerlei Einfluss auf das Sedimentationsverhalten.

Unter Berücksichtigung des Wirkungsmechanismus, der in Abschnitt 5.2.1 für das Triblockcopolymer vorgeschlagen wurde, wird dies verständlich. Aufgrund der Neigung des Blockcopolymers zur Mikrophasenseparation bilden sich auch hier in Lösung spontan Mizellen. Der Kern besteht aus amorphem Polystyrol, die gequollene Hülle aus PE/PP. Vernetzungspunkte zwischen den Mizellen existieren nicht. Deshalb können sich die Mizellen ungehindert in der Lösung bewegen; man beobachtet Newton'sches Fließverhalten. Die Keimbildung und Kristallisation der Paraffine erfolgt beim Abkühlen der Lösung bevorzugt in der Mizellhülle, welche dadurch weiter aufquillt. Im Unterschied zu Kraton G1650 gibt es nun aber keine Gelstruktur, die die Sedimentation verhindern kann. Dementsprechend findet man keine Hinweise auf eine Fließgrenze. Luftblasen, die in Systemen mit Kraton G1650 noch dispergiert werden konnten, verschwinden hier umgehend wieder.

Nur das Triblockcopolymer Kraton G1650 hat gelierende Eigenschaften und einen positiven Einfluss auf das Sedimentationsverhalten. Diese Tatsache führt zu der Annahme, dass die Gelierung von Kraton G1650 in Dieselöl ebenso auf dem bekannten Mechanismus der Gelbildung von Triblockcopolymeren beruht (vgl. Abschnitt 2.4.2). Insofern bestätigen die Ergebnisse von Kraton G1702 den in Abschnitt 5.2.1 vorgeschlagenen Mechanismus der Dispergierung.

### 5.2.3 Kraton G1726

Kraton G1726 ist die Mischung eines Triblockcopolymers und eines Diblockcopolymers, wobei letzteres mit einem Anteil von 70 Gew.% dominiert. Das Triblockcopolymer vom Typ ABA ist von der chemischen Struktur her identisch mit Kraton G1650. Das Diblockcopolymer enthält neben Polystyrol einen Block aus Polyethylen/-butylen, d. h. ihm fehlt im Vergleich zu Kraton G1650 der dritte Block. Der PS-Anteil in der Mischung beträgt wie bei den beiden anderen Kratonen ca. 30 Gew.%.

Die Ergebnisse von Kraton G1650 und G1702 lassen erwarten, dass hier nur das Triblockcopolymer einen Einfluss auf die Sedimentation der Paraffinkristalle hat. Dementsprechend müsste die notwendige Konzentration für eine stabile Dispersion um den Faktor 3 höher liegen als bei Kraton G1650. Der Sedimentationsversuch bestätigt diese Erwartung (Tab. 5.9).

Tab. 5.9: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h und nach 96 h bei  $T = -19^\circ\text{C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1726

c(G1726) [g/l]	Anteil G1650 [g/l]	nach 10 h (*)	nach 96 h (*)
0	0	32 %, klar	25 %, klar
0.11	0.03	88 %, klar	34 %, klar
0.22	0.07	93 %, klar	73 %, klar
0.44	0.13	0 %, trüb	95 %, klar
0.65	0.20	0 %, trüb	0 %, trüb

(\*) zum Vergleich: Kraton G1650 dispergiert oberhalb 0.2 g/l

Während man bei Konzentrationen an Kraton G1650 jenseits 0.2 g/l stabile Dispersionen beobachtet, sind im Fall von Kraton G1726 aufgrund des geringeren Gehalts an Triblockcopolymer über 0.6 g/l notwendig. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 festgestellt wurde, hat das Diblockcopolymer auch hier keinen Einfluss auf die Sedimentation. Der Luftblasentest bestätigt die Ergebnisse des Sedimentationsversuchs (Tab. 5.10). Die dispergierenden Proben halten die Luftblasen dauerhaft fest. Bei den geringer konzentrierten Lösungen treiben die Luftblasen die Kristalle an die Oberfläche. Es muss folglich auch hier eine gelartige Netzwerkstruktur geben.

Um die Analogie zu den Untersuchungen an Kraton G1650 aufzuzeigen, wurden auch hier DSC-Messungen durchgeführt. In Abb. 5.15 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Alle Proben zeigen das intensive Signal der Paraffinkristallisation. Ein zusätzliches kleineres Signal oberhalb des CP, das der Gelierung zugeordnet werden könnte, ist nicht erkennbar. Vergleicht man die hier untersuchten Proben mit den Lösungen in Abschnitt 5.2.1 mit gleichem Triblockcopolymer-Gehalt, so stellt man auch dort keinen Peak für die Gelierung fest (Abb. 5.13). Dieser zeigt sich erst bei Konzentra-

Tab. 5.10: Luftblasentest nach 8 h bzw. 24 h bei  $T = -19^\circ\text{C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1726

$c(\text{G1726}) [\text{g/l}]$	nach 8 h	nach 24 h
0	keine Blasen im Öl	keine Blasen im Öl
0.11	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt
0.22	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt	Kristalle z.T. mit Luftblasen aufgerahmt
0.44	Blasen sind dispergiert	Blasen sind dispergiert
0.65	Blasen sind dispergiert	Blasen sind dispergiert

tionen, die an Kraton G1726 nicht untersucht wurden. Insofern sind die Messergebnisse von Kraton G1650 und G1726 konsistent.

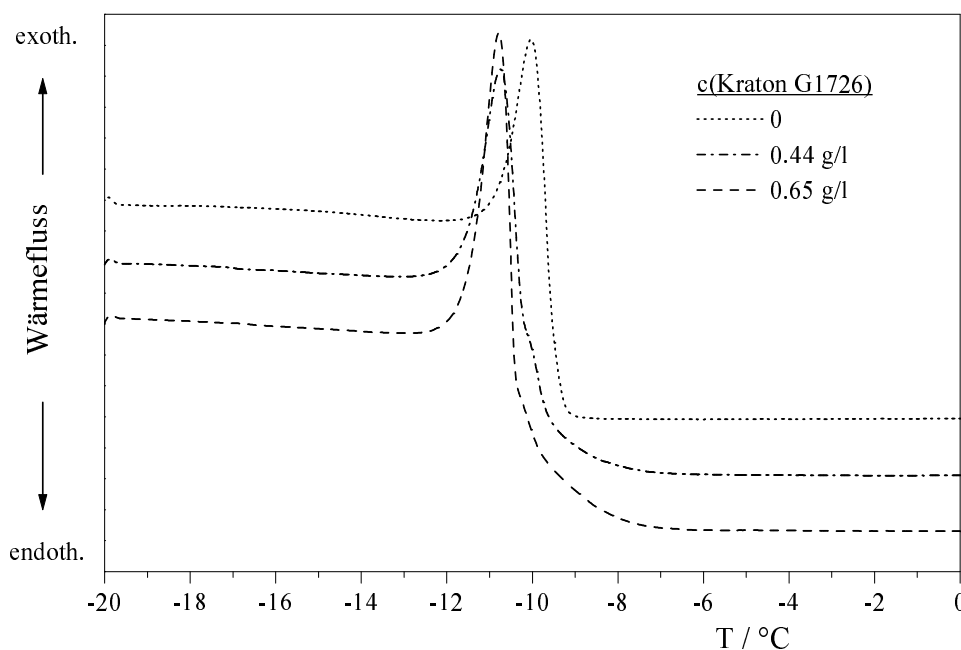


Abb. 5.15: DSC-Signale des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + Kraton G1726 bei verschiedenen Kraton-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2 \text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

Da das Diblockcopolymer offenkundig keinen Beitrag zur Dispergierung der Parafinkristalle liefern kann, muss man für Kraton G1650 und G1726 den selben Wirkungsmechanismus annehmen. Bei Kraton G1726 ist lediglich aufgrund des relativ hohen Diblockcopolymer-Anteils von 70 Gew.% eine entsprechend höhere Konzentration not-

wendig, um die gleichen Ergebnisse zu erhalten wie mit Kraton G1650. Aus ökonomischer Sicht gibt es deshalb keinen Grund, Kraton G1726 anstelle von Kraton G1650 als Dispergator einzusetzen.

### 5.3 Beurteilung der Geliermittel

Sowohl die niedermolekularen als auch die polymeren Geliermittel haben bewiesen, dass die stabile Dispergierung der Paraffinkristalle in Dieselkraftstoffen durch den Einbau einer Fließgrenze realisierbar ist. Ob ein Additiv das Potenzial für den praktischen Einsatz hat, hängt im Wesentlichen davon ab, ob die stabile Dispersion noch fließt. Dies ist von Fall zu Fall verschieden und muss im Einzelfall geprüft werden. Tab. 5.11 stellt die Ergebnisse dieses Kapitels nochmals aus anwendungstechnischer Sicht zusammen.

Tab. 5.11: Anwendungstechnische Eignung der untersuchten Geliermittel

Geliermittel	geeigneter Konzentrationsbereich	minimale Fließgrenze	Gelpunkt
HSA	0.8–1.2 g/l	50 mPa	+15 – +30 °C
Cetylpalmitat	1.2–1.6 g/l	90 mPa	–17 – –12 °C
Millad 3988	0.15–0.8 g/l		oberhalb Raumtemperatur
Kraton G1650	0.2–2.0 g/l	< 300 mPa	knapp oberhalb des CP
Kraton G1726	> 0.6 g/l		knapp oberhalb des CP

Unter den niedermolekularen Geliermitteln erscheint Millad 3988 für den praktischen Einsatz als Dispergator am besten geeignet. Es hebt sich von den anderen Geliermitteln besonders durch die geringe Konzentration ab, die für eine stabile Dispersion notwendig ist. Als Nachteil macht sich der unerwünscht hohe Gelpunkt oberhalb Raumtemperatur bemerkbar. Dadurch ist der Energieaufwand für den Transport des Dieselöls durch Leitungen bereits in einem Temperaturbereich unnötig hoch, in dem eigentlich noch keine Fließgrenze notwendig wäre. Wie die Experimente gezeigt haben, gehen die dispergierenden Eigenschaften jedoch bei geringeren Konzentrationen verloren. Es bietet sich folglich keine Möglichkeit zur Absenkung des Gelpunkts. Das gleiche Problem hatte sich bei HSA gezeigt. Hier kommt hinzu, dass der Sedimentationstest nur in einem engen Konzentrationsbereich zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Bei Cetylpalmitat ist der geeignete Konzentrationsbereich genauso eng. Außerdem kann der Sol-Gel-Übergang hier je nach Öl unter dem CP liegen. HSA und Cetylpalmitat sind deshalb für den Einsatz als Paraffindispergator nur nach eingehender Prüfung in Betracht zu ziehen.

Unter den polymeren Geliermitteln hatte Kraton G1650 eine herausragende Stellung bewiesen. Auch im Vergleich mit Millad 3988 schneidet es besser ab. Die notwendige Konzentration liegt mit 0.2 g/l im unteren Bereich aller dispergierenden Systeme. Die Fließgrenze ist einerseits hoch genug, um die Paraffinkristalle langfristig zu dispergieren, lässt aber andererseits das Fließen der Suspension zu. Besonders interessant wird dieses Additiv dadurch, dass sich der Gelpunkt an den CP des Dieselöls anpasst. So verhindert man bei Temperaturen, bei denen noch gar keine Kristalle vorliegen, unnötige Energieverluste beim Pumpen des Öls. Aus ökonomischer Sicht zahlt sich auch die hohe Löslichkeit von Kraton G1650 bereits bei leicht erhöhter Temperatur aus. Was die Handhabung in der Raffinerie betrifft, steht dieses Additiv den kommerziellen Paraffindispersatoren in nichts nach.





# Kapitel 6

## Kontrolle der Kristallgröße

Nachdem das vorhergehende Kapitel gezeigt hat, dass die Gelierung der Ölphase eine anwendungstechnisch relevante Methode sein kann, um die Paraffinkristalle dauerhaft zu dispergieren, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit nun mit der Kontrolle der Teilchengröße. Ausgangspunkt ist der Einfluss und die Wirkungsweise des Fließverbesserers, mit dem man die Kristallgröße bis in den einstelligen  $\mu\text{m}$ -Bereich reduzieren kann (Abschnitt 4.2). Wie die theoretischen Betrachtungen in Abschnitt 2.3.3 ergeben haben, ist für eine stabile Dispersion eine Verkleinerung der Partikel um mindestens eine weitere Größenordnung notwendig. Angesichts dieser Aufgabe erscheint die Möglichkeit, die Suspension durch Anpassung der Partikelgröße zu stabilisieren, im Vergleich zur Gelierung der Ölphase ungleich schwieriger. Die Strategie besteht darin, so viele Kristallkeime und somit Zentren des Kristallwachstums zu erzeugen, dass die Kristalle nach vollendetem Wachstum unter der kritischen Größe bleiben. Die Eignung einer Substanz als Additiv ist in dieser Hinsicht nicht vorhersagbar, sondern muss experimentell erprobt werden. Da die Modifikation der chemischen Struktur von Polymeren für diesen Zweck zu aufwändig erschien, wurde zunächst eine Reihe niedermolekularer Substanzen untersucht. Die Ergebnisse werden mit kommerziellen Dispergatoren, die in der Mehrzahl Polymere sind, verglichen.

### 6.1 Niedermolekulare Additive

Unter der Annahme, dass der postulierte Wirkmechanismus des Fließverbesserers zutrifft, sollte eine Cokristallisation und die damit verbundene Kontrolle der Kristallgröße ebenfalls mit niedermolekularen Additiven möglich sein. Die einzigen Kriterien, die es zu erfüllen gilt, sind ein langkettiger Alkylrest zum Einbau in den Paraffinkristall und eine paraffinfremde Struktureinheit, die als Störstelle für das Kristallwachstum dient. Der Einfluss des FV auf den effektiven Volumenbruch der Kristalle soll an dieser Stelle

zunächst außer Acht gelassen werden. Mit dieser Motivation wurden folgende Verbindungen auf ihre Eignung als Dispergatoren hin untersucht; in Klammern ist jeweils die Länge der paraffinartigen Kette angegeben:

- Stearinsäure ( $C_{17}$ )
- Behensäure ( $C_{21}$ )
- Docosandicarbonsäure ( $C_{20}$ )
- Octadecyl-Bernsteinsäure ( $C_{18}$ )
- Stearinsäureamid ( $C_{17}$ )
- Cholesterylstearat ( $C_{17}$ )
- Tetrapropenylbernsteinsäure-mono-talgfettalkylester ( $C_{16/18}$ )
- 2-Heptadecyl-Imidazolin ( $C_{17}$ )
- Hexadecylamin ( $C_{16}$ )
- Octadecylamin ( $C_{18}$ )
- Dihexadecylamin ( $C_{16}$ )
- Dioctadecylamin ( $C_{18}$ )

Als Indiz für einen Einfluss des jeweiligen Additivs auf den Kristallisationsprozess werden Sedimentationstests von Proben ohne FV gewertet. Zeigt sich dabei die Kartenhausstruktur der nicht-additivierten Öle, kann nicht von einer Cokristallisation ausgegangen werden. Ein Sediment oder sogar eine fließfähige Dispersion lassen hingegen auf eine Beteiligung des Additivs an der Paraffinkristallisation schließen. Ergänzend wurden auch ternäre Proben mit FV hergestellt und hinsichtlich ihres Sedimentationsverhaltens untersucht. Tab. 6.1 stellt die Ergebnisse dieser Experimente zusammen.

Bei den Substanzen, die keine Cokristallisation erkennen lassen, liegen die Sedimentvolumina in Anwesenheit des FV in einem Bereich, der alleine durch dessen Einfluss zustande kommt. Eine positive Wirkung des niedermolekularen Additivs auf das Sedimentationsverhalten kann hier nicht festgestellt werden. Die einzigen Stoffe, die an dieser Stelle detaillierte Untersuchungen rechtfertigen, sind die beiden sekundären Amine Dihexadecylamin und Dioctadecylamin.

Tab. 6.1: Sedimentationstests nach 10 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Proben ohne und mit 0.04 g/l FV4302

Substanz	Konzentrationsbereich	Hinweis auf Cokristallisation (ohne FV)	bestes Ergebnis (mit FV) (*)
Stearinsäure	0–1.65 g/l	nein	35 %, klar
Behensäure	0–1.65 g/l	nein	41 %, klar
Docosandicarbonsäure	0–1.66 g/l	nein	69 %, klar
Octadecyl-Bernsteinsäure	0–1.67 g/l	nein	52 %, klar
Stearinsäureamid	0–1.68 g/l	nein	38 %, klar
Cholesterylstearat	0–1.64 g/l	nein	40 %, klar
TPBTE	0–2.48 g/l	nein	59 %, klar
2-Heptadecyl-Imidazolin	0–1.63 g/l	nein	32 %, klar
Hexadecylamin	0–1.74 g/l	nein	32 %, klar
Octadecylamin	0–8.25 g/l	nein	52 %, klar
Dihexadecylamin	0–2.46 g/l	ja	0 %, trüb
Diocadecylamin	0–8.33 g/l	ja	0 %, trüb

(\*) zum Vergleich: Probe nur mit 0.04 g/l FV4302 nach 10 h: 32 %, klar

In Anlehnung an die chemische Struktur vieler kommerzieller Dispergatoren wurden außerdem einige Carbonsäure-Ammoniumsalze basierend auf Dioctadecylamin (DOA) synthetisiert und untersucht. Dabei handelt es sich um die folgenden Kombinationen des Amins mit einer Carbonsäure:

- DOA + Isotridekansäure
- DOA + Palmitinsäure
- DOA + Behensäure
- DOA + Ölsäure
- DOA + Bernsteinsäure (Molverhältnis 2:1)
- DOA + Octadecyl-Bernsteinsäure (Molverhältnis 2:1)
- DOA + Tetrapropenylbernsteinsäure-mono-talgfettalkylester (TPBTE')
- DOA + 12-Hydroxystearinsäure
- DOA + Hexamer-(12-Hydroxystearinsäure)
- DOA + Benzoesäure
- DOA + 4-t-Butyl-Benzoesäure
- DOA + Phthalsäureanhydrid (Molverhältnis 2:1)

Auch hier wurde zunächst die Teilnahme des Additivs an der Paraffinkristallisation festgestellt, indem Proben ohne FV untersucht wurden. Die Sedimentvolumina in Tab. 6.2 beziehen sich auf ternäre Systeme mit FV.

Auch hier bildet sich bei vielen Systemen ohne FV die starre Kartenhausstruktur des additivfreien Dieselöls. Die Sedimentvolumina dieser Lösungen mit FV liegen weitgehend in dem Bereich, der allein durch den Einfluss des FV erreicht werden kann; überraschend ist jedoch der häufig trübe Überstand. Diese vermeintliche Verbesserung des Sedimentationsverhaltens würde grundsätzlich die nähere Untersuchung dieser Systeme rechtfertigen. Da jedoch aus anwendungstechnischer Sicht kein Vorteil gegenüber kommerziellen Dispergatoren besteht, wird auf die Diskussion dieser Systeme verzichtet. Genausowenig interessant sind die Additive, die zwar an der Paraffinkristallisation teilnehmen, aber dennoch nicht zur Dispergierung beitragen. Die Aufmerksamkeit richtet sich im Folgenden nur auf diejenigen Additive, die zu stabilen Dispersionen führen.

Tab. 6.2: Sedimentationstests nach 10h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Proben ohne und mit 0.04 g/l FV4302

Substanz (DOA + ...)	Konzentrationsbereich	Hinweis auf Kokri- stallisation (ohne FV)	bestes Ergebnis (mit FV) (*)
Isotridekansäure	0-2.21 g/l	ja	<b>0 %, trüb</b>
Palmitinsäure	0-1.17 g/l (+)	nein	63 %, trüb
Behensäure	0-1.72 g/l	nein	58 %, leicht trüb
Ölsäure	0-6.01 g/l	nein	23 %, trüb
Bernsteinsäure	0-0.87 g/l (+)	nein	43 %, leicht trüb
Octadecyl-Bernsteinsäure	0-1.72 g/l (+)	ja	35 %, leicht trüb
TPBTE	0-2.17 g/l	ja	<b>0 %, trüb</b>
12-Hydroxystearinsäure	0-2.17 g/l	nein	37 %, leicht trüb
Hexamer-(12-Hydroxystearinsäure)	0-3.56 g/l	ja	46 %, trüb
Benzoessäure	0-1.94 g/l	nein	47 %, klar
4-t-Butyl-Benzoessäure	0-2.18 g/l	ja	90 %, trüb
Phthalsäureanhydrid	0-3.60 g/l	ja	35 %, trüb

(\*) zum Vergleich: Probe nur mit 0.04 g/l FV4302 nach 10h: 32 %, klar  
(+) Höhere Konzentrationen sind hier nicht sinnvoll, da das Additiv bereits im untersuchten Konzentrationsbereich bei Raumtemperatur ausfällt.

### 6.1.1 Dioctadecylamin

Dioctadecylamin (DOA) löst sich bei erhöhter Temperatur (50 °C) isotrop in Dieselöl. Lässt man die Proben jedoch längere Zeit bei Raumtemperatur stehen, so beobachtet man bei Konzentrationen  $\geq 1.64$  g/l (0.2 Gew.%) eine schwache Trübung bzw. eine sehr geringe Menge Sediment. Diese Proben scheiden daher für die praktische Anwendung aus. Die untere Grenze des geeigneten Konzentrationsbereichs ist dadurch gekennzeichnet, dass das Amin keine dispergierende Wirkung mehr hat und die Kristalle sedimentieren. Im Fall von DOA ist dies bei Konzentrationen  $\leq 0.39$  g/l (0.05 Gew.%) gegeben. Tab. 6.3 verdeutlicht den Einfluss von DOA auf das Sedimentationsverhalten der Paraffinkristalle.

Tab. 6.3: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19$  °C; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DOA

c(DOA) [g/l]	Ergebnis
0	32 %, klar
0.39	53 %, leicht trüb
0.81	0 %, trüb (*)
1.24	0 %, trüb (*)
1.64	0 %, trüb (*) (+)
8.33	0 %, trüb/hochviskos (+)

(\*) Dieser Zustand bleibt auch bei längerer Beobachtungszeit (96 h) erhalten.

(+) Bei Raumtemperatur kristallisiert das Amin allmählich wieder aus.

DOA werden in der Literatur auch gelierende Eigenschaften attestiert; die Probe mit der höchsten DOA-Konzentration weist eine sichtbar erhöhte Viskosität auf. Andererseits kann DOA alleine die Bildung der Kartenhausstruktur verhindern, was auf eine Beteiligung an der Paraffinkristallisation schließen lässt. Insofern ist zunächst unklar, ob die Dispergierung auf einer verringerten Kristallgröße oder auf einer Fließgrenze beruht.

Die Methoden, mit denen in Kap. 5 die Gelierung nachgewiesen wurde, liefern hier jedoch keine entsprechenden Resultate. So kann z. B. selbst die hochviskose Probe mit 8.33 g/l DOA bei  $-19$  °C keine Luftblasen festhalten. Der Temperaturverlauf der scheinbaren Viskosität wurde exemplarisch an einigen Proben gemessen und ist in Abb. 6.1 dargestellt. Oberhalb des CP lassen die Kurven keine Viskositätszunahme erkennen, die auf eine Gelierung schließen ließe. Der CP ist anhand des typischen sprunghaften Anstiegs erkennbar. Unterhalb des CP sind die DOA-haltigen Proben um etwa eine Größenordnung viskoser als die Probe ohne Amin. Die Fließgrenzen, die sich aus den Kurven abschätzen lassen, betragen bei  $-19$  °C 60 mPa (mit DOA) bzw. 15 mPa (ohne

DOA). Ein Vergleich mit den Werten geliertter Proben zeigt, dass die Viskositäten und Fließgrenzen dort um etwa eine Größenordnung höher liegen (vgl. Kap. 5, Abb. 5.9 und 5.12). Dies spricht dafür, dass die Dispergierung durch DOA nicht auf einer Gelierung der Ölmatrix beruht.

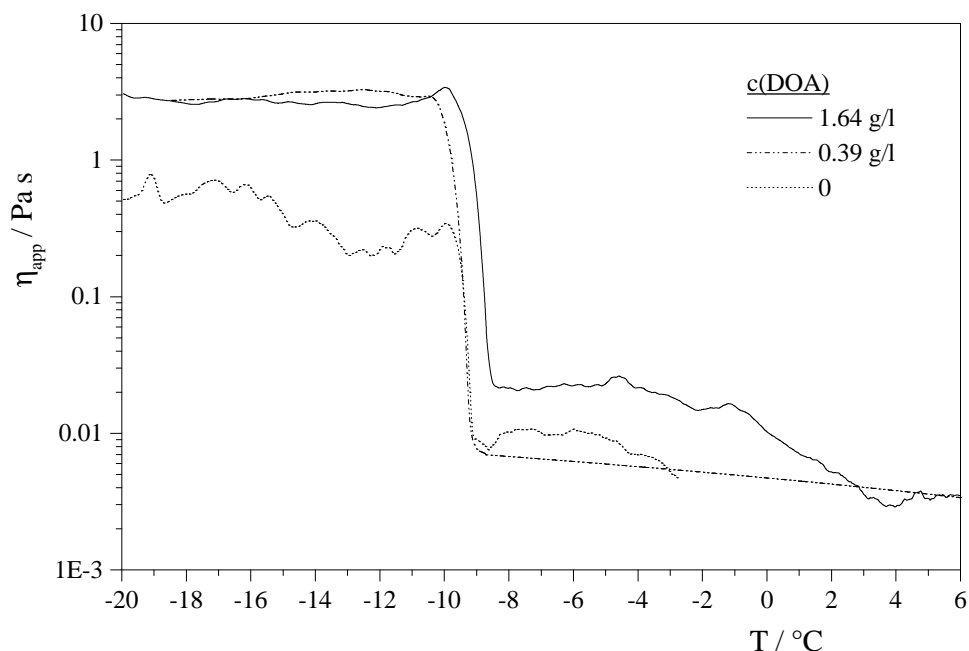


Abb. 6.1: Scheinbare Viskosität von Systemen MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DOA als Funktion der Temperatur; die Proben wurden während der Abkühlung mit  $\Delta T = -0.2 \text{ K/min}$  einer permanenten Scherung von  $\dot{\gamma} = 0.02 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt

Die Untersuchungen des FV und der Geliermittel (Kap. 4 und 5) hatten ergeben, dass sowohl die Cokristallisation als auch die Gelierung die DSC-Signale der Dieselöle verändern können. Die DSC-Kurven unter dem Einfluss von DOA sind in Abb. 6.2 dargestellt. Bei DOA-Konzentrationen ab 0.81 g/l findet man oberhalb des CP ein zusätzliches Signal. Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen des Sedimentationsversuchs (Tab. 6.3) stellt man fest, dass es sich dabei um die dispergierenden Systeme handelt. Ruft man sich die DSC-Kurven des Geliermittels 12-Hydroxystearinsäure in Erinnerung, die einen ähnlichen Verlauf haben (Abb. 5.1), besteht der Verdacht, dass diese Signale ebenfalls auf Sol-Gel-Übergänge zurückzuführen sind. Eine alternative Erklärung wäre die Kristallisation des Amins. Die visuelle Beurteilung der Proben bei  $-8^\circ\text{C}$  gibt Gewissheit, dass die dispergierenden DOA-Lösungen bereits oberhalb des eigentlichen CP Kristalle enthalten. Wie in Abb. 6.3 dargestellt, findet man niedrigviskose, doppelbrechende Suspensionen. Diese zeigen langfristig keine Tendenz zur Sedimentation, sodass man auf Teilchengrößen im Bereich der Lichtwellenlänge schließen muss. Die niedrigste Konzentration, die für eine stabile Dispergierung noch

nicht ausreicht, hat oberhalb des CP kein zusätzliches DSC-Signal und ist transparent. Die exothermen DSC-Signale zwischen 0 und  $-6^{\circ}\text{C}$  korrelieren somit eindeutig mit der Trübung des Öls und mit der stabilen Dispergierung der Paraffinkristalle.

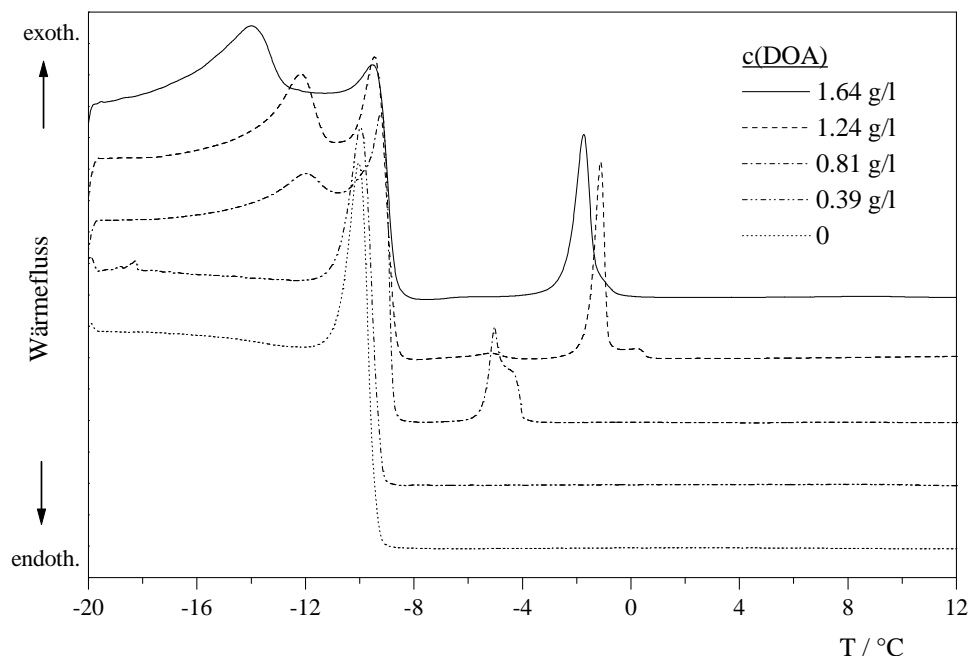


Abb. 6.2: DSC-Signale des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DOA bei verschiedenen Amin-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2\text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

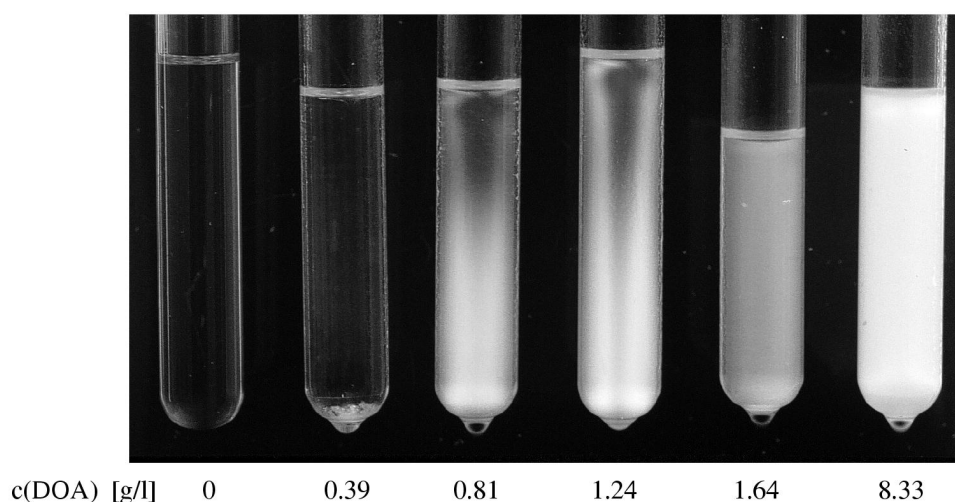


Abb. 6.3: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DOA bei verschiedenen Amin-Konzentrationen zwischen gekreuzten Polarisatoren; Sedimentationstest nach 10 h bei  $T = -8^{\circ}\text{C}$



Die spontane Bildung von Kristallen oberhalb des eigentlichen CP ist offensichtlich die Voraussetzung für die Dispergierung der Paraffinkristalle. Die Kontrolle der Größe der Paraffinkristalle ist nur unter der Annahme plausibel, dass die bereits vorhandenen Kristalle als Keime für die Paraffine wirken. Die Kristallite oberhalb des CP müssen so paraffinähnlich sein, dass die Paraffinketten an der Oberfläche adsorbiert werden und cokristallisieren können. Gemäß der Theorie der Keimbildung (Abschnitt 2.4.1) sollte dadurch die Energiebarriere für die Nukleierung sinken, d. h. der CP sollte ansteigen. Die geringere Unterkühlung der Lösung sollte sich gleichzeitig in einer Unterdrückung des ‚Überschwingers‘ des DSC-Signals am CP ausdrücken. Die DSC-Kurven lassen beide Effekte erkennen. Der CP verschiebt sich mit der DOA-Konzentration geringfügig zu höheren Temperaturen. Das Paraffinsignal verliert mit dem Amingehalt an Intensität; bei der höchsten Konzentration ist der Überschwinger fast verschwunden. Diese Ergebnisse beweisen, dass sich in den dispergierenden Systemen bereits oberhalb des CP Kristallite bilden, auf die die Paraffine bei weiterer Abkühlung aufwachsen. Wie Abb. 6.4 zeigt, sind die Integrale der zusätzlichen DSC-Signale oberhalb des CP eine lineare Funktion der Aminkonzentration. Durch lineare Regression findet man eine Lösungsenthalpie von  $123.0 \text{ J/g DOA}$ . Die Schmelzenthalpie des Amins beträgt  $155 \text{ J/g}$ . Die Lösungsenthalpie liegt in realen Lösungen generell unter der Schmelzenthalpie der gelösten Substanz. Insofern könnte es sich bei den Kristalliten um das reine Amin handeln. Mischkristalle aus DOA und den Paraffinen sind jedoch nicht auszuschließen.

Bei der weiteren Betrachtung der DSC-Kurven fällt bei einigen Proben ein zusätzliches Signal unterhalb des CP auf. Dies betrifft nur diejenigen DOA-Konzentrationen, die außer dem Paraffinsignal auch oberhalb des CP einen Übergang besitzen. Solch ein zusätzlicher Peak lässt sich entweder durch einen weiteren Kristallisationsprozess – der auch unabhängig von den Paraffinen sein kann – oder durch einen Fest-fest-Übergang erklären. Eine Unterscheidung ist auf Basis der bisherigen Daten nicht möglich. Um dieser Frage nachzugehen, wurden die Kristalle bei  $-19^\circ\text{C}$  aus dem Dieselöl isoliert und auf ihre Größe, Kristallstruktur und Kettenlängenverteilung hin untersucht. Letztere wurde mittels GC-MS bestimmt und in Abb. 6.5 mit der Verteilung der aminfreien Kristalle verglichen. Beide Verteilungen sind praktisch identisch. Die mittlere Kettenlänge berechnet man zu  $\bar{n} = 22.0$  (ohne Amin) bzw. 21.8 (mit Amin).

Um die dispergierende Wirkung von DOA erklären zu können, ist die Frage, ob das Amin die Kristallstruktur der Paraffine verändert, von entscheidender Bedeutung. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung sind in Abb. 6.6 dargestellt. Untersucht wurden das reine Amin sowie Paraffinkristalle, die ohne bzw. mit Zusatz von DOA entstanden sind. Der Vergleich der Diffraktogramme lässt keinen Einfluss von DOA auf die

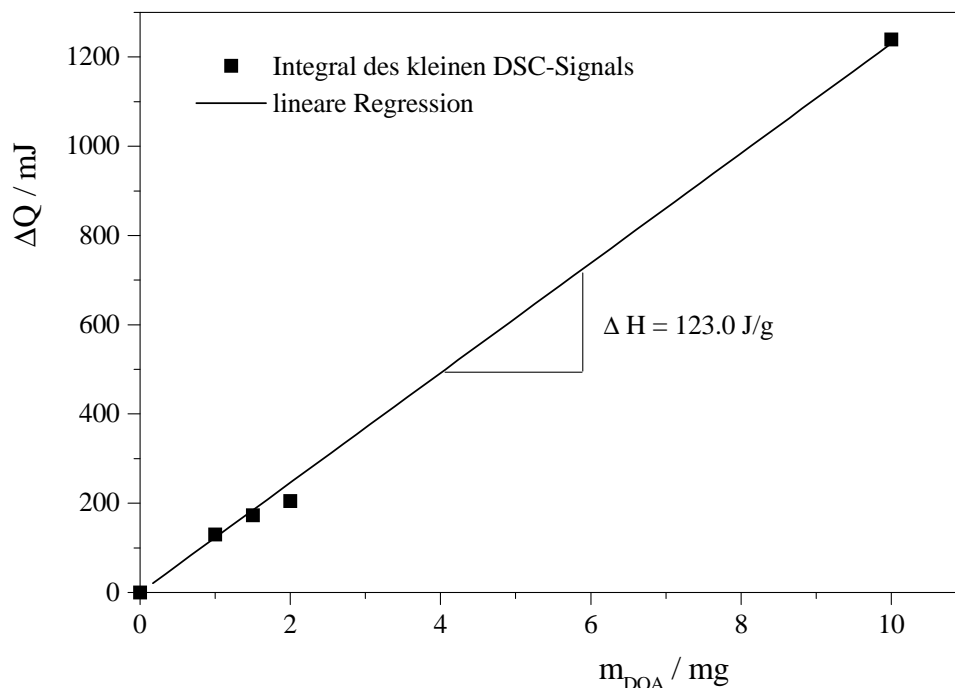


Abb. 6.4: Aus den kleinen DSC-Signalen oberhalb des CP integrierte Wärmetönungen als Funktion der DOA-Konzentration; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DOA

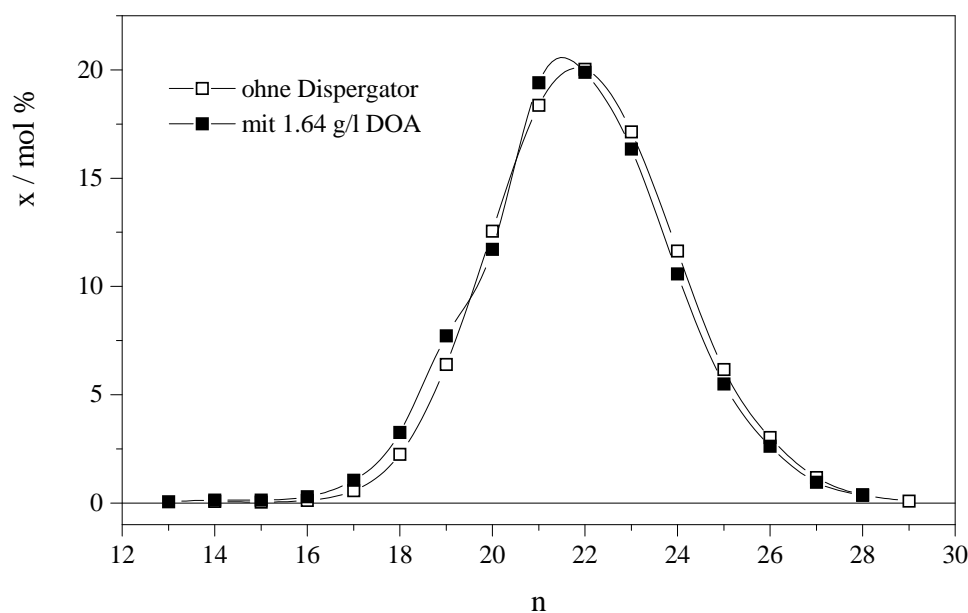


Abb. 6.5: Kettenlängenverteilung von n-Alkanen in Paraffinkristallen, die aus MD619 bei  $T = -18^\circ\text{C}$  isoliert wurden; eine Probe nur mit 0.13 g/l FV4302, die andere mit 0.13 g/l FV4302 + 1.64 g/l DOA; beide Verteilungskurven sind normiert

Kristallstruktur erkennen. Gleichzeitig erhält man die Bestätigung, dass es sich um Mischkristalle handelt. Geht man von einer quantitativen Kristallisation des Amins

aus, enthalten die bei  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  isolierten Partikel 11.1 Gew.% DOA. Würde es sich um ein Gemenge von jeweils reinen Amin- und Paraffinkristallen handeln, müsste man die Superposition der beiden Beugungsmuster sehen. Dafür gibt Abb. 6.6 jedoch keine Hinweise. Dies bedeutet, dass es sich um Mischkristalle handelt, deren Kristallstruktur – zumindest bei Temperaturen deutlich unterhalb des CP – nicht durch das Amin vorgegeben, sondern von den Paraffinen dominiert wird. Wie bei den Kristallen ohne DOA liefern die (00l)-Reflexe eine lange Gitterkonstante  $c = 60.76\text{ }\text{\AA}$ , die einer mittleren Kettenlänge von 21.9 entspricht. Dieser Wert deckt sich mit dem Ergebnis der GC-MS.

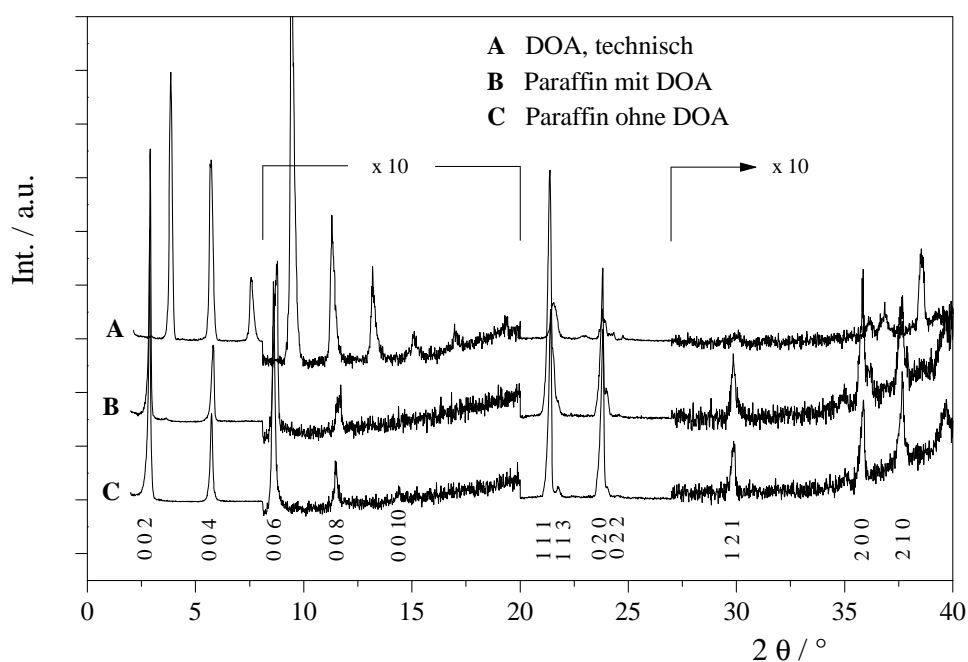


Abb. 6.6: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 ohne bzw. mit 1.64 g/l DOA; die Kristalle wurden bei  $T = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  isoliert und bei  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht; zum Vergleich das Beugungsmuster des kristallinenamins

Die Untersuchungen wurden durch DSC-Messungen der isolierten Kristalle vervollständigt. Abb. 6.7 stellt einen Vergleich mit entsprechenden Kristallen ohne DOA an. Wie die Ergebnisse der GC-MS und der Röntgenbeugung bereits erwarten lassen, hat das Amin auch hier keinen erkennbaren Einfluss. Beginnend bei tiefen Temperaturen erhält man zunächst ein Signal für den Fest-fest-Übergang von der orthorhombischen Kristallstruktur in die Rotatorphase. Bei weiterer Erwärmung erreicht man schließlich den Schmelzpunkt der Kristalle, der durch einen intensiven Peak charakterisiert ist. Aus den Schmelzpunkten von  $44.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ohne DOA) bzw.  $43.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  (mit DOA) errechnet man gemäß Gl. 3.8 eine mittlere Kettenlänge von 22.0 bzw. 21.8. Wie auch in Abschnitt 4.2 findet man diesbezüglich eine gute Übereinstimmung zwischen GC-MS,

Röntgenbeugung und DSC.

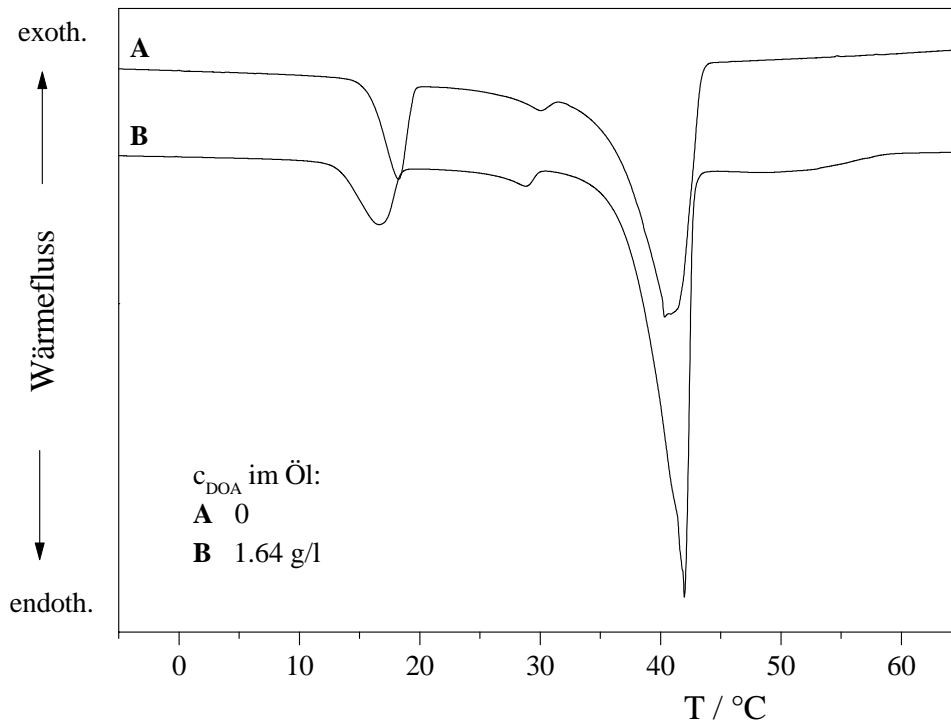
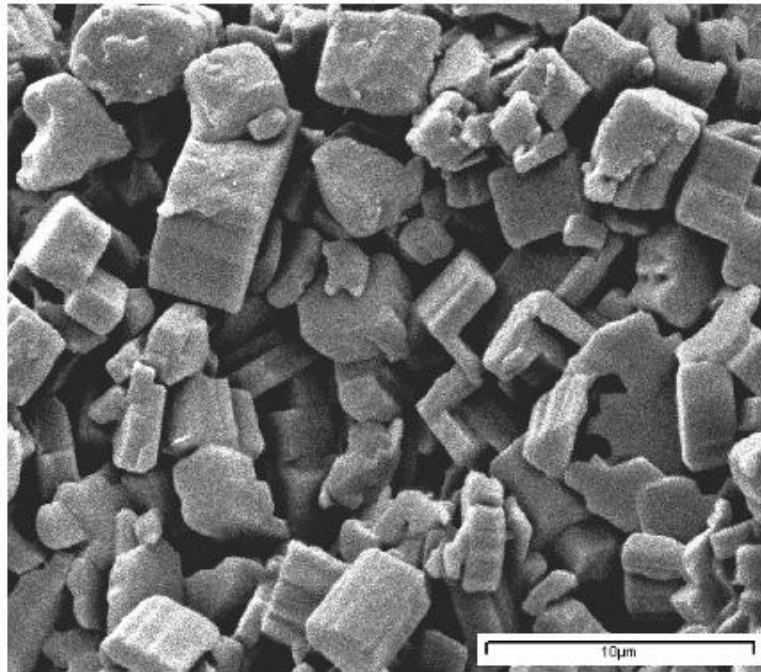
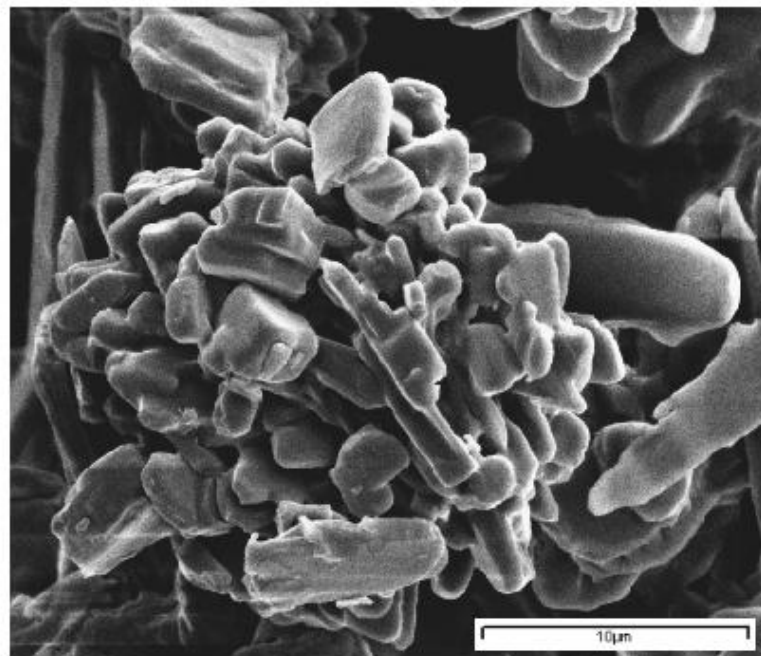


Abb. 6.7: DSC-Signale von Kristallen, die bei  $T = -18\text{ °C}$  aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 ohne bzw. mit 1.64 g/l DOA isoliert wurden; beide Kurven wurden aufgenommen bei Aufheizen mit  $0.2\text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

Abschließend wurden REM-Aufnahmen von den isolierten Paraffinkristallen angefertigt, um den mutmaßlichen Einfluss von DOA auf die Teilchengröße zu bestätigen. Abb. 6.8 zeigt exemplarisch Kristalle, die in Dieselölen ohne bzw. mit Amin gewachsen sind. Die Anwesenheit von DOA führt zu etwas kleineren Kristallen. Abb. 6.8b verdeutlicht aber auch die experimentellen Schwierigkeiten, mit denen man bei dieser Methode zu kämpfen hat. Die Partikel sind von einer amorphen Ölschicht überzogen. Die Kanten und Ecken der Kristalle sind deswegen kaum erkennbar. Insofern fällt die konkrete Analyse der Teilchendimensionen schwer. Solche ölverklebten Kristallhaufen sind meistens das Resultat eines unvollständigen Waschvorgangs beim Abfiltrieren, können aber auch auf eine Lücke in der Kühlkette bei der Probenpräparation zurückzuführen sein (vgl. Abschnitt 3.2.4).



(a) ohne DOA



(b) mit DOA

Abb. 6.8: REM-Aufnahmen von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 (a) ohne und (b) mit 1.64 g/l DOA; die Kristalle wurden bei  $T = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  isoliert

Bevor ein Mechanismus für die Wirkungsweise von DOA als Paraffindispersgator vorgeschlagen werden kann, muss noch festgestellt werden, ob an der Trübung oberhalb des CP nur das Amin oder auch die Paraffine beteiligt sind. Zu diesem Zweck wurden nochmals Proben in dem entparaffinierten Dieselöl hergestellt und untersucht. In DSC-Messungen stellt sich heraus, dass der Peak oberhalb des CP, – der mutmaßlich als Kristallisation desamins interpretiert wurde, – bei einer verringerten Paraffinkonzentration genauso verschwindet wie das Paraffinsignal. Man erhält also im untersuchten Temperaturbereich bis  $-19^{\circ}\text{C}$  überhaupt kein Signal. Bis zu dieser Temperatur bleiben die Proben klar. Daraus können zwei Schlussfolgerungen für die dispergierenden Systeme gezogen werden. Erstens müssen die Paraffine an der Kristallisation desamins bzw. an der beobachteten Trübung oberhalb des eigentlichen CP beteiligt sein. Und zweitens kann das zusätzliche DSC-Signal unterhalb des CP nicht zu einem Kristallisationsprozess gehören, der unabhängig von DOA und den Paraffinen abläuft. Die alternative Erklärung durch einen Fest-fest-Übergang muss somit favorisiert werden.

Alle Ergebnisse dieses Abschnitts führen zu einem Wirkungsmechanismus von DOA, der den Wunschvorstellungen bereits recht nahe kommt. Bis weit unter Raumtemperatur bleiben die DOA-haltigen Dieselöle transparent und niedrigviskos. Einige Grad über dem CP bilden sich spontan Mischkristalle aus Amin und Paraffin. Die Kristallstruktur wird dabei von dem Amin vorgegeben. Die Größe dieser Kristalle ist im thermodynamischen Gleichgewicht so klein, dass man auch nach langer Zeit keine Sedimentation beobachtet. Bei weiterer Abkühlung wachsen am eigentlichen CP des Öls die Paraffine auf die vorhandenen Mischkristalle auf. Durch die bereits vorhandenen Kristallkeime müssen die Paraffine keine Energiebarriere für die Nukleierung mehr überwinden. Der CP steigt deshalb geringfügig mit dem DOA-Gehalt an. Durch das Aufwachsen der Paraffine verschiebt sich die Zusammensetzung der Kristalle zunehmend zu deren Gunsten. Aus thermodynamischer Sicht sollte es bei Überschuss der Paraffine günstiger sein, deren orthorhombische Kristallstruktur einzunehmen. Der Energiegewinn durch die Umwandlung der Kristallstruktur äußert sich in einem zusätzlichen exothermen DSC-Signal einige Grad unterhalb des CP. Je höher der Amingehalt der Mischkristalle, desto mehr Paraffine müssen aufwachsen, um die Strukturumwandlung zu initiieren, und desto größer ist das Integral dieses Signals. Deshalb verschiebt sich dieser Peak mit zunehmender Aminkonzentration zu tieferen Temperaturen. Kristalle, die unterhalb des Fest-fest-Übergangs aus dem Dieselöl isoliert werden, besitzen somit die orthorhombische Kristallstruktur der Paraffine. Da die Paraffinkristalle aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen ohnehin schon viele Fehlstellen aufweisen, stört der zusätzliche Einbau desamins nicht. Die Eigenschaften

der Kristalle, vor allem die Kettenlängenverteilung und die Elementarzelle, bleiben unverändert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Dioctadecylamin Dieselöle unterhalb des CP sehr gut stabilisieren kann. Der geeignete Konzentrationsbereich liegt in dem hier untersuchten Öl zwischen etwa 0.6 und 1.5 g/l. Die Untersuchung anderer Öle bleibt der Anwendungstechnik überlassen.

### 6.1.2 Dihexadecylamin

Dihexadecylamin (DHA) verhält sich erwartungsgemäß wie das höhere Homologe Dioctadecylamin. Die Dispergierleistung ist ähnlich gut; lediglich der geeignete Konzentrationsbereich liegt geringfügig höher als bei DOA. Da eingehende Untersuchungen im Vergleich zu DOA keine weiteren Erkenntnisse erwarten lassen, wurden hier nur sehr wenige Experimente durchgeführt. Tab. 6.4 gibt zunächst die Ergebnisse des Sedimentationsversuchs wieder. Langfristig stabile Dispersionen findet man erst ab 2 g/l. Im Gegensatz zu DOA fällt das Amin im untersuchten Konzentrationsbereich nicht schon bei Raumtemperatur aus.

Tab. 6.4: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DHA

c(DHA) [g/l]	Ergebnis
0	32 %, klar
0.81	80 %, klar
1.24	0 %, trüb
1.64	0 %, trüb
2.06	0 %, trüb (*)
2.46	0 %, trüb (*)

(\*) Dieser Zustand bleibt auch bei längerer Beobachtungszeit (96 h) erhalten.

Die Hinweise auf eine Cokristallisation von Amin und Paraffinen sind den in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen vollkommen analog. So weisen z. B. die dispergierenden Systeme bereits knapp oberhalb des CP eine leichte Trübung und Doppelbrechung auf (Abb. 6.9). Die enthalten Kristallite sedimentieren bei dieser Temperatur nicht. Lösungen mit DHA-Konzentrationen, die die Paraffinkristalle nicht dispergieren können, bleiben hingegen bis zum CP klar.

Die Paraffinkristalle dieser Systeme wurden nicht isoliert. Genausowenig wurden Lösungen in einem entparaffinierten Öl untersucht. Man kann jedoch davon ausgehen,

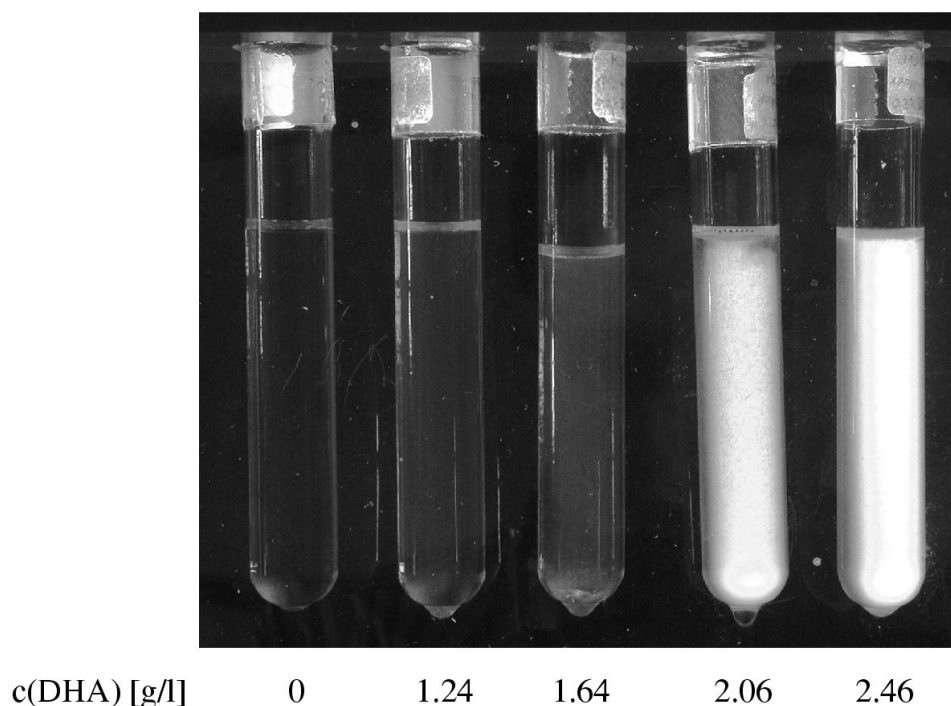


Abb. 6.9: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + DHA bei verschiedenen Amin-Konzentrationen zwischen gekreuzten Polarisatoren; Sedimentationstest nach 10 h bei  $T = -8^\circ\text{C}$

dass der Wirkmechanismus von DOA mit demjenigen des höheren Homologen identisch ist. Allein aus ökonomischer Sicht ist DOA dem kürzeren Homologen DHA als Paraffindispersgator vorzuziehen.

### 6.1.3 Dioctadecylamin + Isotridekansäure

Um weitere Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur des Additivs und der dispergierenden Wirkung zu erlangen, wurde sich – ausgehend von Dioctadecylamin – allmählich der Struktur kommerzieller Additive genähert. Dazu wurde das Amin mit einer Reihe von Carbonsäuren in äquimolaren Mengen kombiniert. Erste Erfolge im Sedimentationsversuch konnten mit Isotridekansäure als Säurekomponente erzielt werden.

Dieses Additiv, im folgenden mit *CA218-i13* bezeichnet, wurde als flüssiges Konzentrat (50 Gew.%) auf Basis Ethylbenzol hergestellt und als solches bei erhöhter Temperatur ( $50^\circ\text{C}$ ) in Dieselöl gelöst. Alle Proben sind bei Raumtemperatur klare niedrigviskose Flüssigkeiten. Niederschläge des Additivs sind auch nach langer Zeit nicht zu beobachten. Verwendet man diese Substanz als einziges Additiv (d. h. ohne FV), dann beobachtet man unterhalb des CP die Sedimentation der Paraffinkristalle. Die



Zerstörung der Kartenhausstruktur ist ein erster Hinweis auf eine Cokristallisation. In ternären Systemen mit FV zeigt sich eine akzeptable Dispergierung der Paraffinkristalle jedoch erst bei relativ hohen Konzentrationen über 2 g/l (Tab. 6.5). Der Amingehalt der erfolgreich dispergierenden Probe liegt mit 1.57 g/l bereits in einem Bereich, in dem das Amin alleine die Sedimentation verhindern kann. Es liegt der Verdacht nahe, dass die Isotridekansäure hier überhaupt keinen Beitrag liefert. In diesem Fall sollten alle weiteren Experimente – bezogen auf den Amingehalt – die gleichen Resultate liefern wie in Abschnitt 6.1.1.

Tab. 6.5: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; System MD0200 + 0.04 g/l FV4302 + CA218-i13

c(CA218-i13) [g/l]	Anteil DOA [g/l]	nach 10 h	nach 96 h
0	0	85 %, klar	75 %, klar
0.09	0.06	35 %, klar	33 %, klar
0.22	0.16	31 %, leicht trüb	16 %, leicht trüb
0.44	0.31	34 %, leicht trüb	17 %, trüb
0.74	0.52	54 %, leicht trüb	27 %, leicht trüb
1.47	1.04	47 %, trüb	26 %, trüb
2.21	1.57	0 %, trüb	2 %, trüb

Hinweise auf eine Gelierung der Ölphase findet man bei keiner der untersuchten Proben. So verläuft z. B. der Luftblasentest bei  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  negativ. Bei der Abkühlung der Proben ist bei den hohen Additivkonzentrationen noch oberhalb des CP eine doppelbrechende Trübung zu erkennen (Abb. 6.10). Dass es sich dabei um diejenigen Proben handelt, die im Sedimentationstest am besten abschneiden, ist eine Analogie zu DOA. Offenbar fallen auch hier kleine Kristallite aus, die nicht sedimentieren und als Keime für die Paraffinkristallisation dienen. In DSC-Messungen korreliert die Trübung oberhalb des CP mit einem zusätzlichen schwachen Signal (Abb. 6.11). Erinnt man sich an entsprechende Messungen an DOA (Abb. 6.2), war dieses deutlich intensiver. Die Integration des Signals liefert eine Lösungsenthalpie von 26 J/g CA218-i13 bzw. 37 J/g DOA. Bei Verwendung des reinen DOA als Dispergator wurde die Enthalpie zu 123 J/g Amin bestimmt. Diese Diskrepanz deutet darauf hin, dass das schwache Signal oberhalb des CP nicht auf die Kristallisation des reinen DOA zurückzuführen sein kann. Daneben findet man hinsichtlich der DSC-Kurven weitere Unterschiede zwischen CA218-i13 und DOA. So ist bei CA218-i13 weder eine Erhöhung des CP noch ein zusätzlicher Peak unterhalb des CP erkennbar.

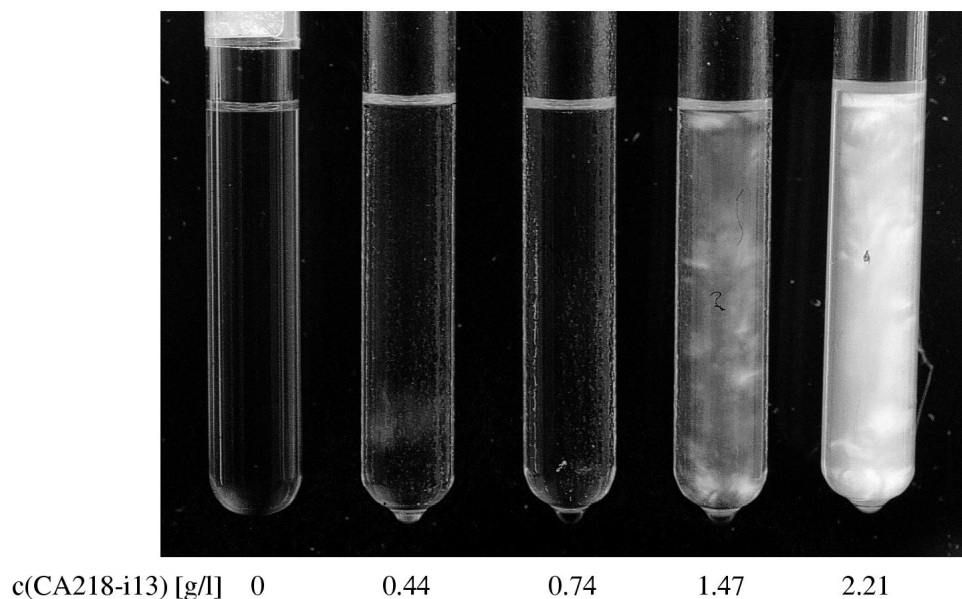


Abb. 6.10: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + CA218-i13 bei verschiedenen Ammoniumsalz-Konzentrationen zwischen gekreuzten Polarisatoren; Aufnahme nach 10 h bei  $T = -8^\circ\text{C}$

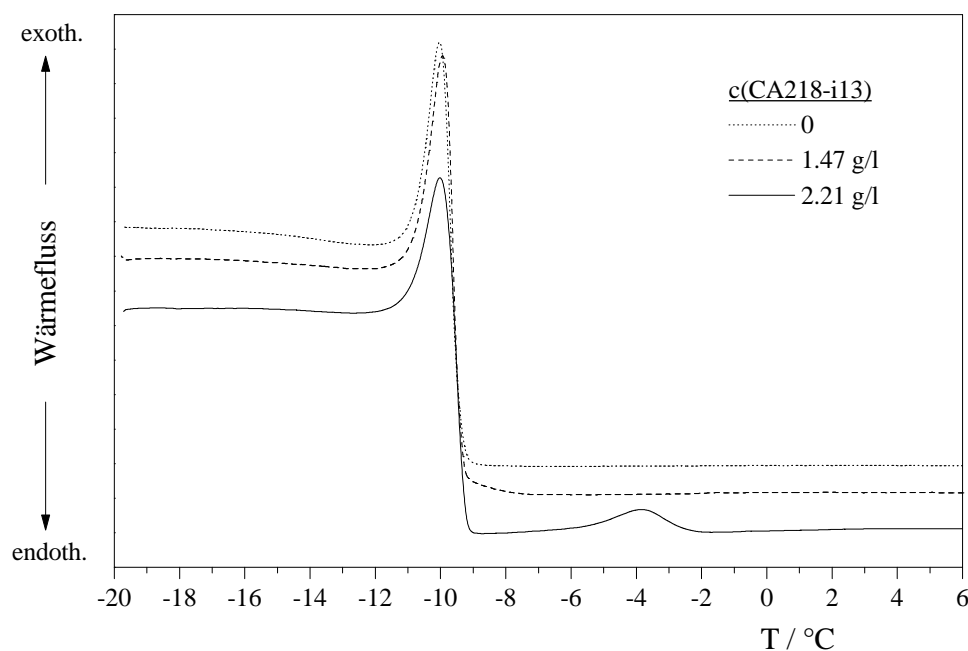


Abb. 6.11: DSC-Signale des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + CA218-i13 bei verschiedenen Ammoniumsalz-Konzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2 \text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

Um den Einfluss der Paraffinkonzentration zu untersuchen, wurden die gleichen Lösungen von CA218-i13 nochmals in einem entparaffinierten Öl hergestellt. Die Trübung oberhalb des CP und der zugeordnete DSC-Peak verschieben sich zusammen

mit dem CP des Öls zu tieferen Temperaturen (Abb. 6.12). Daraus muss geschlossen werden, dass die Trübung nicht allein durch das Additiv verursacht wird. Die Paraffine müssen an der Bildung der Kristallite beteiligt sein. Hier zeigt sich wieder die Analogie zu den Ergebnissen von DOA.

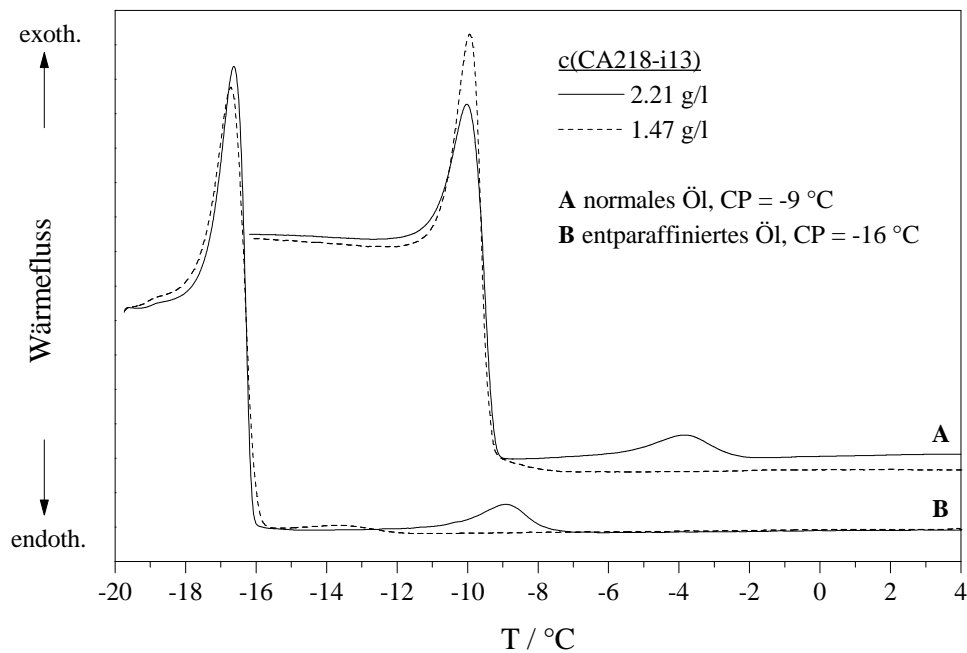


Abb. 6.12: Einfluss des CP auf die DSC-Signale des Systems 0.04 g/l FV4302 + CA218-i13 in MD619 bzw. MD619(entparaffiniert bei  $-16\text{ °C}$ ); alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2\text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

Da dieses Additiv hinsichtlich Konzentrationsbereich und Dispergierung keine Vorteile gegenüber DOA bietet, wurde an dieser Stelle auf weitere Experimente verzichtet. Insgesamt kann man aufgrund der Übereinstimmungen von CA218-i13 und DOA auf einen vergleichbaren Wirkungsmechanismus schließen. Bei hinreichend hohen Konzentrationen bilden die Paraffine mit dem Additiv bereits oberhalb des eigentlichen CP Mischkristalle. Diese sind so klein, dass sie nicht sedimentieren. Am CP wachsen die Paraffine auf die vorhandenen Kristallite auf. Die resultierende Partikelgröße wird letztlich über die Anzahl der wachsenden Keime kontrolliert. Wenn diese groß genug ist, bleiben die Kristalle im Mittel unter der kritischen Größe, sodass die Dispersion langfristig stabil bleibt.

### 6.1.4 Dioctadecylamin + Tetrapropenylbernsteinsäuremono-talgfettalkylester

Dieses Additiv, im Folgenden bezeichnet als *CA218-TPBTE*, wurde als flüssiges Konzentrat (50 Gew.%) auf Basis Ethylbenzol hergestellt und als solches bei erhöhter Temperatur (50 °C) in Dieselöl gelöst. Alle Proben sind bei Raumtemperatur klare niedrigviskose Flüssigkeiten. Niederschläge des Additivs sind auch nach langer Zeit nicht zu beobachten.

Um das Potenzial dieses Additivs als Paraffindispersgator einschätzen zu können, wurden zunächst Versuche zur Dispergierleistung bei –19 °C durchgeführt. Wie die Ergebnisse in Tab. 6.6 zeigen, erhält man erst bei Konzentrationen jenseits 1 g/l eine langfristig stabile Dispersion. In diesem Bereich liegt der Gehalt an DOA so hoch, dass dieses alleine schon zur Dispergierung ausreichen sollte. Insofern decken sich die Ergebnisse auf den ersten Blick mit CA218-i13.

Tab. 6.6: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h und nach 96 h bei  $T = -19\text{ °C}$ ; System MD619 + 0.04 g/l FV4302 + CA218-TPBTE

c(CA218-TPBTE) [g/l]	Anteil DOA [g/l]	nach 10 h	nach 96 h
0	0	32 %, klar	25 %, klar
0.43	0.20	84 %, klar	30 %, klar
0.87	0.41	0 %, trüb	38 %, klar
1.52	0.72	0 %, trüb	0 %, trüb
2.17	1.02	0 %, trüb	0 %, trüb

Aus anwendungstechnischer Sicht besitzt CA218-TPBTE keinen Vorteil gegenüber DOA. Auf weitere Experimente wurde deshalb an dieser Stelle verzichtet. Um die Analogie zu DOA zu untermauern, wurden die Proben lediglich nochmals knapp oberhalb des CP beobachtet. Wie bei allen bisher besprochenen Dispersgatoren dieses Kapitels erkennt man auch hier eine leichte Trübung bei denjenigen Additivkonzentrationen, die unterhalb des CP zu stabilen Dispersionen führen (Abb. 6.13). Man muss deshalb wieder von einer Kristallisation des Additivs ausgehen. Die Kristallite oberhalb des eigentlichen CP sind so klein, dass sie nicht sedimentieren; sie dienen den Paraffinen als Kristallisationskeim. Die Vermutung, dass hier alleine das Amin die Dispergierung verursacht, wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Säure-Komponente (TPBTE) alleine eingesetzt keinerlei Wirkung auf das Sedimentationsverhalten hat (vgl. 6.1).

Die bisherigen Erkenntnisse zur Kontrolle der Partikelgröße lassen die zentrale Bedeutung der langkettigen sekundären Amine (hier DOA und DHA) erkennen. Mit ihrer

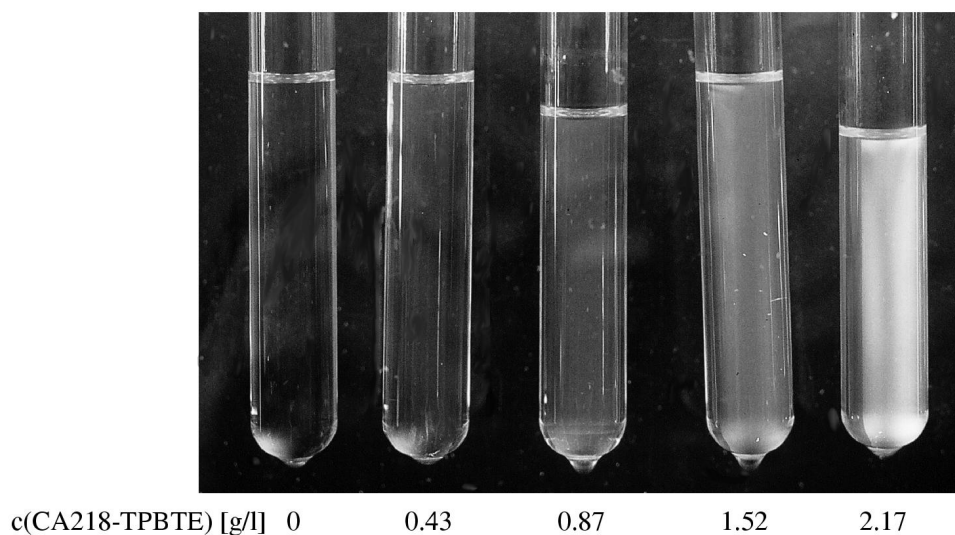


Abb. 6.13: Proben des Systems MD619 + 0.04 g/l FV4302 + CA218-TPBTE bei verschiedenen Ammoniumsalz-Konzentrationen zwischen gekreuzten Polarisatoren; Aufnahme nach 10 h bei  $T = -8^\circ\text{C}$

Hilfe sind die kristallhaltigen Dieselöle langfristig stabilisierbar. Dies erklärt auch die chemische Struktur der kommerziellen Dispergatoren, in denen man regelmäßig solche Strukturelemente wiederfindet. Die dispergierende Wirkung der Amine beruht auf der Bildung von Kristalliten noch oberhalb des eigentlichen CP. Wenn bei weiterer Abkühlung der Lösung die Sättigungskonzentration der Paraffine erreicht wird, dienen die Kristallite als Keime für das Kristallwachstum. Die hohe Anzahl an Keimen bedingt die verringerte Größe der resultierenden Kristalle, sodass diese nicht sedimentieren.

Die Kombination des sekundären Amins mit Carbonsäuren unterschiedlicher Struktur, wie sie auch bei kommerziellen Dispergatoren praktiziert wird, verbessert die Dispergierleistung – bezogen auf die notwendige Additivkonzentration – nicht. Der Amingehalt der stabilen Dispersionen liegt bei allen Systemen über 0.5 g/l; die jeweilige Carbonsäure scheint überhaupt keinen Einfluss zu nehmen. Der Einsatz dieser Additive lässt sich im Einzelfall nur durch ein besseres Lösungsverhalten im Vergleich zum reinen Amin rechtfertigen.

Der verbleibende Teil dieser Arbeit beschäftigt sich deshalb mit der Frage, ob sich die Wirkung kommerzieller Dispergatoren ebenfalls auf den Einfluss des Amins reduzieren lässt. In diesem Fall wäre der gesamte Entwicklungsaufwand auf diesem Gebiet ad absurdum geführt, solange an den langkettigen sekundären Aminen als charakteristische Struktureinheit festgehalten wird.

### 6.1.5 PD3

PD3 besitzt im Gegensatz zu den meisten anderen kommerziellen Dispergatoren einen niedermolekularen Wirkstoff. Neben einem Polymerzusatz besteht es im Wesentlichen aus Phthalsäureanhydrid und zwei Äquivalenten Dioctadecylamin (vgl. Abschnitt 3.1.3). Diese Analogie zu einem der selbst hergestellten Additive erlaubt eine Abschätzung, welchen Einfluss die polymere Komponente hat. Die Löslichkeit der kommerziellen Additive ist im allgemeinen sehr gut. Man erhält klare, niedrigviskose Lösungen. Auch nach langer Zeit ist bei Raumtemperatur kein Niederschlag erkennbar. Eine akzeptable Dispergierung erhält man hier erst bei den höchsten untersuchten Konzentrationen jenseits 3.4 g/l (Tab. 6.7). Dann ist der Anteil an DOA bereits so hoch, dass das Amin allein schon als Dispergator ausreichend wäre. Wie bei den zuvor diskutierten Beispielen stellt sich deshalb auch hier die Frage, inwiefern sich dieser Dispergator von DOA unterscheidet.

Tab. 6.7: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; System MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD3

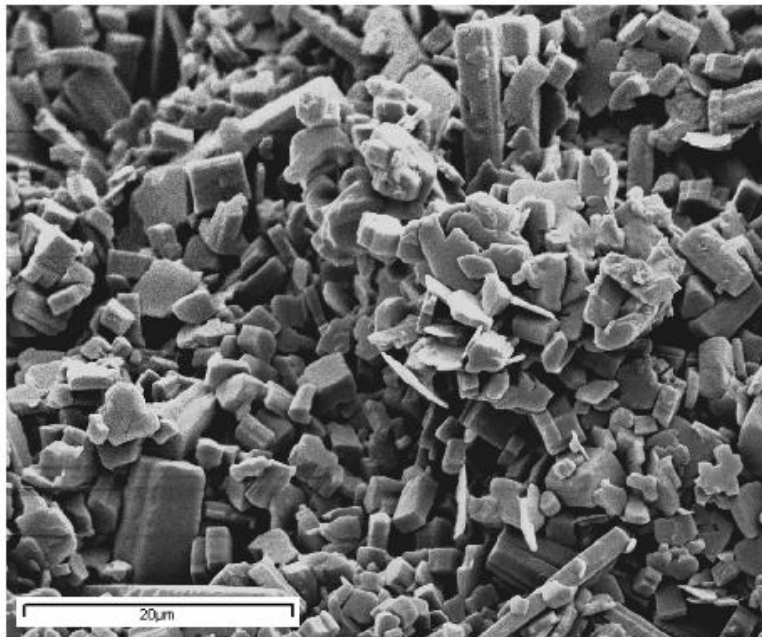
c(PD3) [g/l]	Anteil DOA [g/l]	Ergebnis
0	0	85 %, klar
0.28	0.12	9 %, klar
0.70	0.30	8 %, klar
1.39	0.61	5 %, leicht trüb
3.48	1.52	1 %, trüb
6.95	3.03	0 %, trüb (*)

(\*) Dieser Zustand bleibt auch bei längerer Beobachtungszeit (96 h) erhalten.

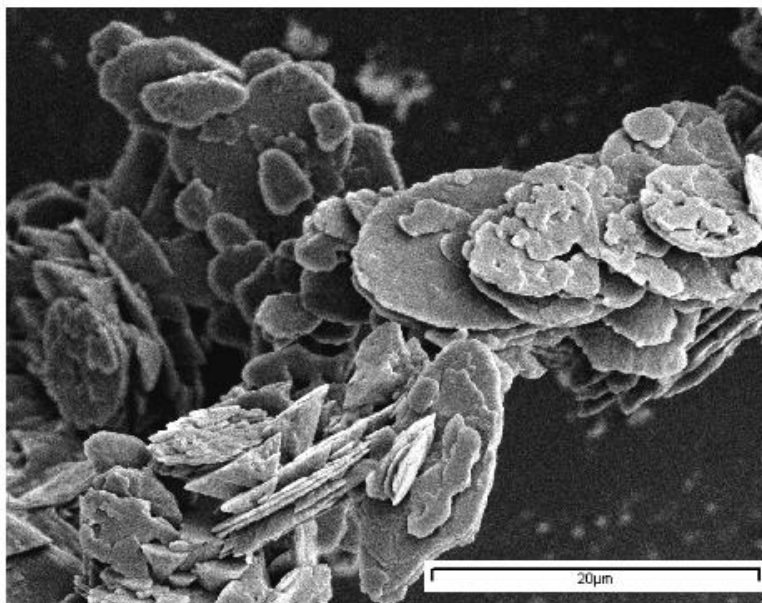
Der Anteil des niedermolekularen Wirkstoffs beträgt jeweils 50 % der Konzentration an PD3.

Eine gelierende Wirkung von PD3 kann aufgrund der experimentellen Ergebnisse ausgeschlossen werden. Luftblasen verschwinden umgehend wieder, nachdem sie durch Schütteln der Dispersionen erzeugt wurden. Auch rheologische Messungen lassen keinen Unterschied zu den Proben ohne PD3 erkennen. Daher muss ein Einfluss auf die Kristallgröße angenommen werden. Einen Hinweis auf die Cokristallisation von Additiv und Paraffinen erhält man, wenn man PD3 ohne FV einsetzt. Die Paraffine bilden dann unterhalb des CP keine Kartenhausstruktur, sondern kompakte Sedimente mit klarem Überstand. PD3 muss folglich die Kristallform und -größe beeinflussen. Untersucht man die aus dem Öl isolierten Kristalle mittels REM, erkennt man eine drastische Veränderung der Teilchenform gegenüber Kristallen, die ohne den Einfluss dieses Dispergators gewonnen wurden. Wie Abb. 6.14 und 6.15 zeigen, entstehen unter dem Einfluss von PD3 anstatt der kompakten quaderförmigen Kristalle eher flache

scheibchenförmige Partikel. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu Suspensionen, die nur DOA als Dispergator enthalten. Dort wurden lediglich etwas kleinere Kristalle bei unveränderter Form gefunden (vgl. Abb. 6.8). Dieses Ergebnis widerspricht der Vermutung, dass allein der Amingehalt für die dispergierende Wirkung verantwortlich ist.



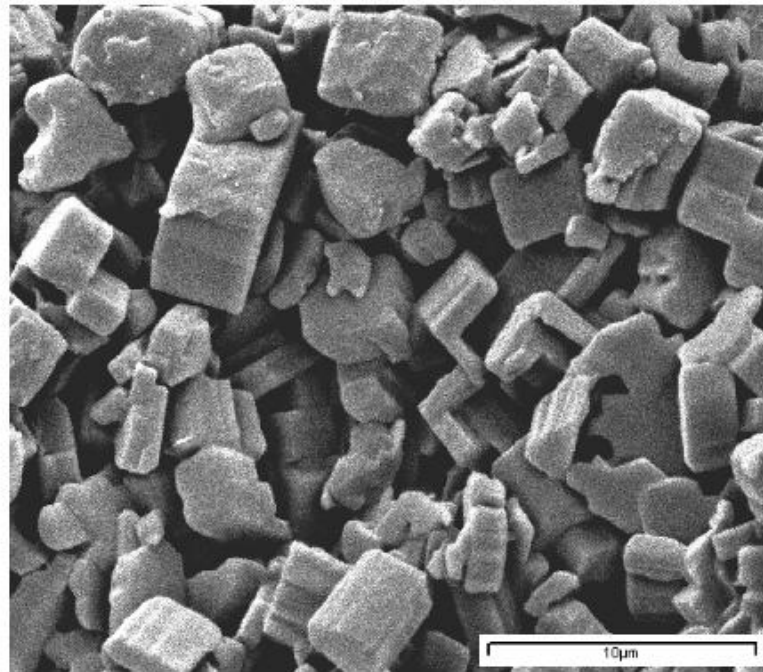
(a) ohne PD3



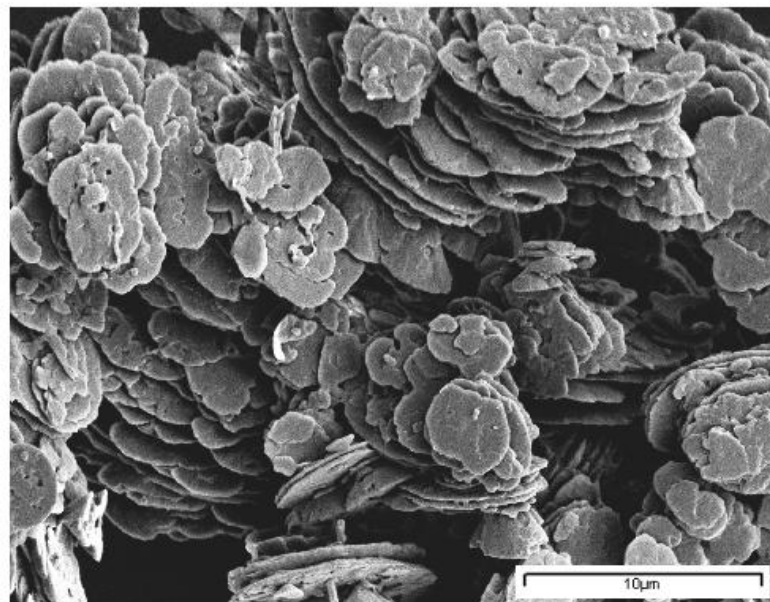
(b) mit PD3

Abb. 6.14: REM-Aufnahmen von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 ohne (a) bzw. mit 0.53 g/l PD3 (b) bei ca. 1500-facher Vergrößerung; die Kristalle wurden bei  $T = -18^\circ\text{C}$  isoliert





(a) ohne PD3



(b) mit PD3

Abb. 6.15: REM-Aufnahmen von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 ohne (a) bzw. mit 0.53 g/l PD3 (b) bei ca. 2400-facher Vergrößerung; die Kristalle wurden bei  $T = -18\text{ °C}$  isoliert

DSC-Messungen unterstreichen, dass PD3 einen anderen Wirkungsmechanismus als DOA besitzen muss. Die Messkurven, die in Abb. 6.16 dargestellt sind, machen eine enorme Unterdrückung des CP durch das Additiv sichtbar. Dies war in dieser Form bisher bei keinem Additiv der Fall. Die Verschiebung des CP wirkt sich naturgemäß auch auf den Anteil an Kristallen in der Probe aus. Die Integration der Signale als Funktion der Temperatur liefert die in Abb. 6.17 aufgetragenen Kurven. Die Abscheidungsrate beträgt unabhängig von der Additivkonzentration ca. 0.19 Gew.%/K.

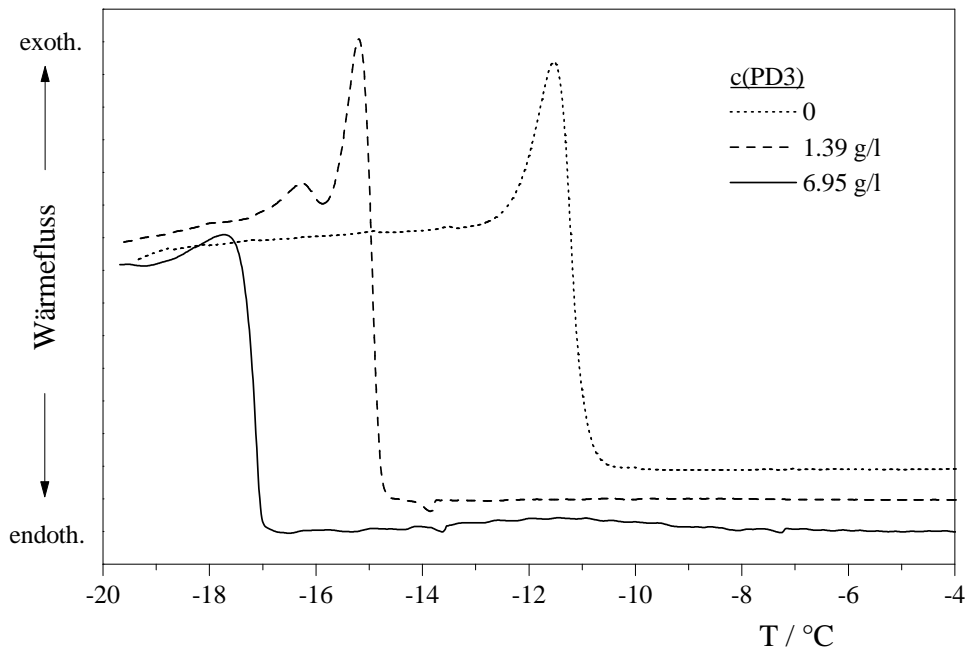


Abb. 6.16: DSC-Signale des Systems MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD3 bei verschiedenen Dispergatorkonzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit 0.2 K/min und normiert auf die Einwaage

Um die Wirkungsweise von PD3 erklären zu können, muss man sich zunächst Gedanken über die Ursache der CP-Unterdrückung machen. Der Einfluss auf den CP bedeutet zwangsläufig einen Einfluss auf den Kristallisationsprozess. Wie die Theorie der Kristallisation in Abschnitt 2.4.1 dargelegt hat, kann das Kristallwachstum erst beginnen, wenn die Keime eine kritische Größe überschreiten. Die Ursache ist die Überwindung der Energiebarriere, die durch die Grenzflächenspannung der Kristalle zustande kommt. Je höher die Grenzflächenspannung, desto stärker muss die Lösung unterkühlt werden. Die deutliche Unterdrückung des CP durch PD3 muss folglich auf einer Erhöhung der Grenzflächenspannung beruhen. Da aufgrund der bisherigen Ergebnisse von einem Einbau des Additivs in die Paraffinkristalle ausgegangen werden muss, kann man sich die Zunahme der Grenzflächenspannung nur durch eine erhöhte Polarität der Kristalloberfläche erklären. Dabei müssen die polaren, zum Teil sogar

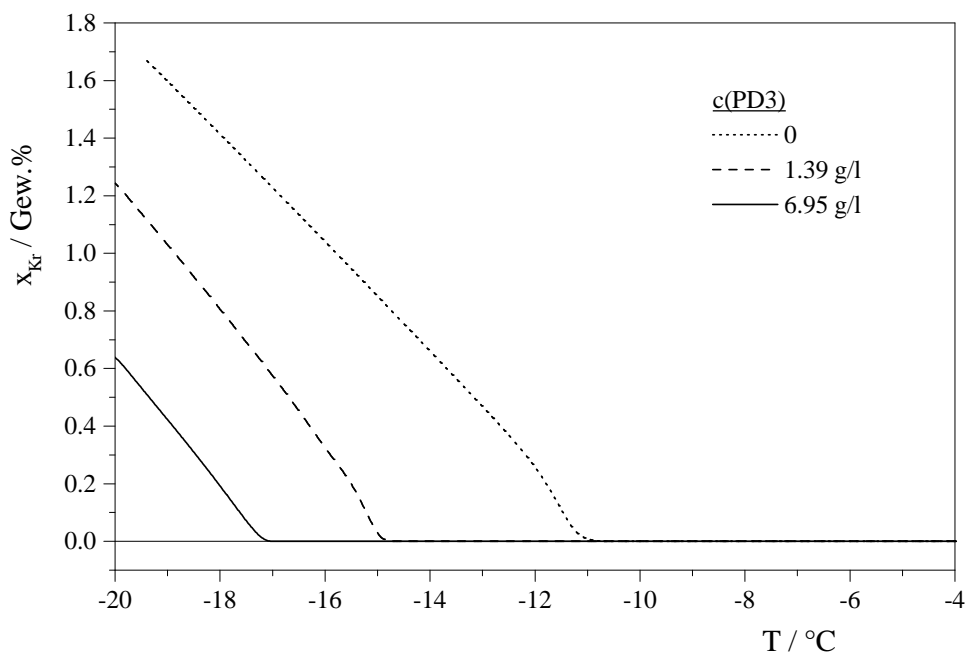


Abb. 6.17: Einfluss von PD3 auf die ausgefallene Paraffinmenge (Massenbruch  $x_{Kr}$ ), untersucht an MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD3

ionischen Gruppen des niedermolekularen Wirkstoffs die entscheidende Rolle spielen. Auf molekularer Ebene kann man sich die Wirkung des Additivs vermutlich so vorstellen, dass die DOA-artigen Molekülteile auf der Kristalloberfläche adsorbiert und in das Kristallgitter eingebaut werden. Im Unterschied zum reinen DOA enthält PD3 jedoch sehr polare Gruppen. Diese belegen die Kristalloberfläche, sodass der Kristall gegenüber dem Lösungsmittel weniger paraffinähnlich wird. Die sinkende Affinität der Kristalloberfläche zum Lösungsmittel resultiert in einer erhöhten Grenzflächenspannung, sodass die Lösung stärker unterkühlt werden muss, um die kritische Keimgröße zu überwinden. Wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert wurde, nimmt die kritische Keimgröße bei stärkerer Unterkühlung ab, während gleichzeitig die Nukleierungsrate zunimmt. Es ist deshalb anzunehmen, dass sich bei hohen Additivkonzentrationen eine sehr große Anzahl kleinster Kristalle bildet.

Der postulierte Mechanismus schreibt der polymeren Additivkomponente keinerlei Wirkung zu. Da es sich im Grunde um einen Fließverbesserer handelt, kann man von einem Einfluss auf die Teilchengröße analog Abschnitt 4.2 ausgehen. Demzufolge sollte sich auch das Polymer an der Paraffinkristallisation beteiligen. Ob die Erhöhung des effektiven Volumenbruchs durch den FV den entscheidenden Beitrag zur Dispergierung der Kristalle liefert, kann an dieser Stelle nicht beurteilt werden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen des Additivs ‚DOA + Phthalsäureanhydrid‘ aus eigener Herstellung, das mit dem niedermolekularen Wirkstoff von PD3 identisch ist, sollte den Einfluss der

Polymerkomponente aufklären.

### 6.1.6 Dioctadecylamin + Phthalsäureanhydrid

Um den niedermolekularen Wirkstoff von PD3 allein untersuchen zu können, wurde dessen Struktur durch Kombination von Phthalsäureanhydrid mit zwei Äquivalenten DOA nachgebildet. Das Additiv, im folgenden mit *CA218-Phthalat* bezeichnet, wurde als flüssiges Konzentrat (50 Gew.%) in Ethylbenzol hergestellt und als solches bei erhöhter Temperatur (50 °C) in Dieselöl gelöst. Alle Öle sind bei Raumtemperatur klare niedrigviskose Lösungen. Niederschläge des Additivs sind auch nach langer Zeit nicht erkennbar. Bei Verwendung von CA218-Phthalat ohne FV beobachtet man unterhalb des CP die Sedimentation der Paraffinkristalle, d.h. dieses Additiv kann die Ausbildung der Kartenhausstruktur verhindern. Der Einfluss auf die Kristallform ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Cokristallisation mit den Paraffinen. In ternären Systemen mit FV konnte jedoch im Gegensatz zu PD3 keine stabile Dispersion erreicht werden. Tab. 6.8 vergleicht die Dispergierleistung von CA218-Phthalat mit entsprechenden Lösungen von PD3 vergleichbarer Konzentration. Auf den ersten Blick scheint CA218-Phthalat sogar bessere Eigenschaften zu haben als PD3, da es bereits im niedrigen Konzentrationsbereich zu einer trüben Ölphase führt. Entsprechende Proben mit PD3 weisen ein kompaktes Sediment auf, das sich scharf von der klaren Ölphase abgrenzt. Eine stabile Dispergierung lässt sich dennoch nur mit PD3 erreichen. Dies ist als Indiz zu werten, dass auch die Polymerkomponente in PD3 zur Stabilisierung der Dispersion beiträgt.

Tab. 6.8: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ °C}$ ; System MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + CA218-Phthalat

c(CA218-Phthalat) [g/l]	Anteil DOA [g/l]	Ergebnis	vergleichbare Probe mit PD3 nach 10 h
0	0	85 %, klar	85 %, klar
0.14	0.12	58 %, leicht trüb	9 %, klar
0.35	0.30	62 %, trüb	8 %, klar
0.70	0.61	36 %, trüb	5 %, leicht trüb
3.48	3.03	10 %, trüb	0 %, trüb (*)

(\*) Dieser Zustand bleibt auch bei längerer Beobachtungszeit (96 h) erhalten.

Da CA218-Phthalat keine befriedigende Dispergierleistung zeigt, wurde an dieser Stelle auf detaillierte Untersuchungen verzichtet. Um den vorgeschlagenen Wir-

kungsmechanismus von PD3 zu bestätigen, wurden lediglich einige DSC-Messungen durchgeführt. Wie Abb. 6.18 zeigt, findet man dabei die gleiche Unterdrückung des CP wie bei dem kommerziellen Additiv. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die niedermolekulare Komponente in PD3 für die CP-Unterdrückung und somit auch für die Erhöhung der Grenzflächenspannung der Kristalle verantwortlich ist.

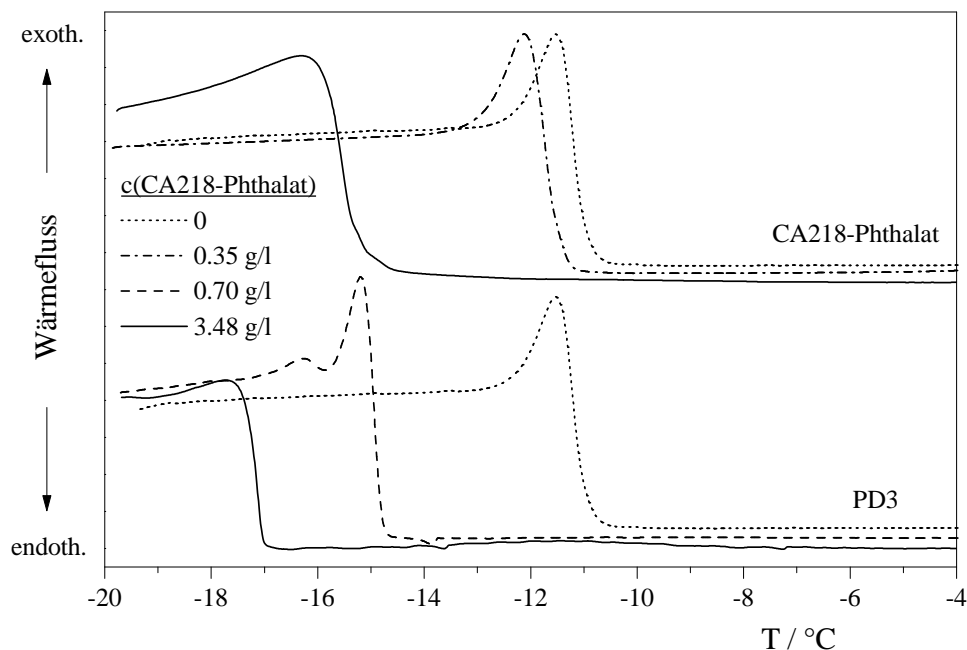


Abb. 6.18: DSC-Signale des Systems MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + CA218-Phthalat bei verschiedenen Dispergatorkonzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit 0.2 K/min und normiert auf die Einwaage; zum direkten Vergleich wurden die Konzentrationen von PD3 aus Abb. 6.16 auf den Gehalt an CA218-Phthalat umgerechnet

Wie der Sedimentationstest gezeigt hat, gibt es dennoch Unterschiede zwischen CA218-Phthalat und PD3. Man muss deshalb annehmen, dass auch die Polymerkomponente in PD3 zur Dispergierung der Kristalle beiträgt. Das Polymer hat die typische Struktur eines Fließverbesserers. Man kann deshalb vermuten, dass die Dispergierung entsprechend Abschnitt 4.2 auf einem erhöhten effektiven Volumenbruch der Kristalle beruht.

Der postulierte Wirkungsmechanismus von PD3 in Abschnitt 6.1.5 ist somit um den Einfluss des Polymers zu erweitern. Die niedermolekulare Komponente sorgt durch die Erhöhung der Grenzflächenspannung für eine größere Anzahl kleiner Kristallite. Für das Polymer, das sich ebenfalls am Kristallisationsprozess beteiligt, steht somit insgesamt eine größere Kristalloberfläche zur Verfügung. Je kleiner die Kristalle sind, desto größer ist die Polymermenge, die die Kristalle einhüllt, und desto stärker ist die

Erhöhung des effektiven Volumenbruchs. Im Grenzfall führt dies zu einer stabilen Dispersion, weil jedes einzelne Teilchen von seinen Nachbarn an der Bewegung gehindert wird.

## 6.2 Kontrolle der Kristallgröße mit Copolymeren

Die meisten kommerziellen Dispergatoren enthalten Copolymere. Die chemischen Strukturen der hier untersuchten Additive können in Abschnitt 3.1.3 nachgeschlagen werden. Ein typisches Merkmal sind Strukturelemente, die auf einem langkettigen sekundären Amin wie DOA basieren; dies ist eine Gemeinsamkeit mit den niedermolekularen Additiven. Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit die dispergierende Wirkung dieser Substanzen auf ihren Gehalt an sekundärem Amin zurückzuführen ist.

### 6.2.1 PD1

PD1 wird üblicherweise bei erhöhter Temperatur (ca. 50 °C) zusammen mit einem Fließverbesserer in Dieselöl gelöst. Es entstehen niedrigviskose isotrope Lösungen, die langfristig stabil sind. Um einen direkten Vergleich mit anderen Dispergatoren anzustellen, wurden wie immer zuerst Sedimentationstests durchgeführt. Die Ergebnisse in Tab. 6.9 zeigen, dass nur die höchsten Additivkonzentrationen eine akzeptable Dispergierung liefern. Obwohl bei diesen Proben allein der hohe DOA-Gehalt bereits für eine Dispergierung ausreichen sollte, war eine langfristige Stabilisierung nicht erreichbar. Insofern ist dieses Additiv schlechter zu bewerten als manche niedermolekulare Dispergatoren wie z. B. DOA.

Tab. 6.9: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h bei  $T = -19\text{ °C}$ ; System MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD1

c(PD1) [g/l]	Anteil DOA [g/l]	Ergebnis
0	0	85 %, klar
0.07	0.05	79 %, klar
0.15	0.11	65 %, klar
0.22	0.16	59 %, leicht trüb
0.36	0.27	52 %, leicht trüb
0.54	0.40	57 %, trüb
0.73	0.53	7 %, trüb
1.21	0.89	8 %, trüb
3.63	2.66	2 %, trüb

Um den Vergleich mit dem reinen DOA herauszuarbeiten, wurden die Proben zunächst mit den Routinemethoden DSC und Rheologie untersucht. Die DSC-Kurven in Abb. 6.19 lassen die gleiche CP-unterdrückende Wirkung des Additivs erkennen, wie sie bereits bei PD3 festgestellt wurde. Parallel mit der Verschiebung des CP nimmt die Signalintensität am CP ab. Dies ist ein Unterschied zu den Proben mit DOA (Abschnitt 6.1.1) und spricht für die bereits in Abschnitt 6.1.5 beschriebene Wirkungsweise. Bei der Auftragung des CP gegen die Additivkonzentration stellt man einen Schwellwert für die Wirksamkeit von PD1 von ca. 0.5 g/l fest (Abb. 6.20). Unterhalb dieser kritischen Konzentration sind Sedimentvolumen und CP etwa konstant; erst darüber macht sich der Einfluss auf den CP und die Dispergierung bemerkbar. Die Verschiebung des CP zu tieferen Temperaturen hat naturgemäß eine Abnahme des Feststoffanteils in der Suspension zur Folge. In Abb. 6.21 ist der Gewichtsbruch an Kristallen als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Abscheidungsrate wird von PD1 nicht beeinflusst; sie liegt bei allen Proben im Bereich von 0.19 Gew.%/K.

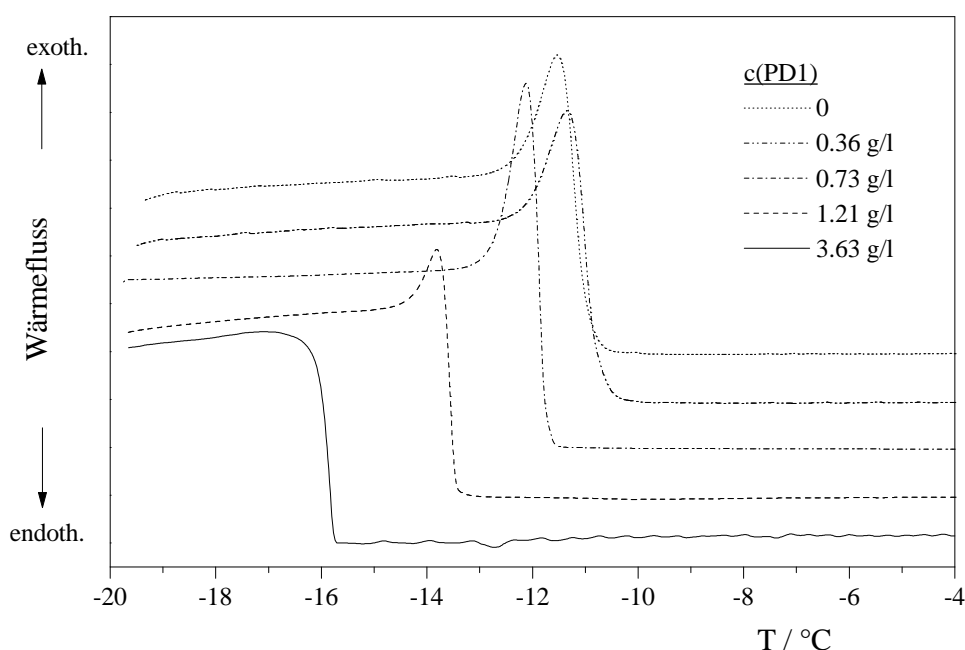


Abb. 6.19: DSC-Signale des Systems MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD1 bei verschiedenen Dispergatorkonzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit 0.2 K/min und normiert auf die Einwaage

Im Rahmen rheologischer Untersuchungen wurde der Temperaturverlauf der scheinbaren Viskosität gemessen. Die in Abb. 6.22 dargestellten Messdaten bestätigen das Ergebnis der DSC-Messungen hinsichtlich der CP-Unterdrückung. Mit dem Beginn der Paraffinkristallisation steigt die Viskosität sprunghaft um etwa zwei Größenordnungen an. Unterhalb des CP findet man für alle Additivkonzentrationen etwa den

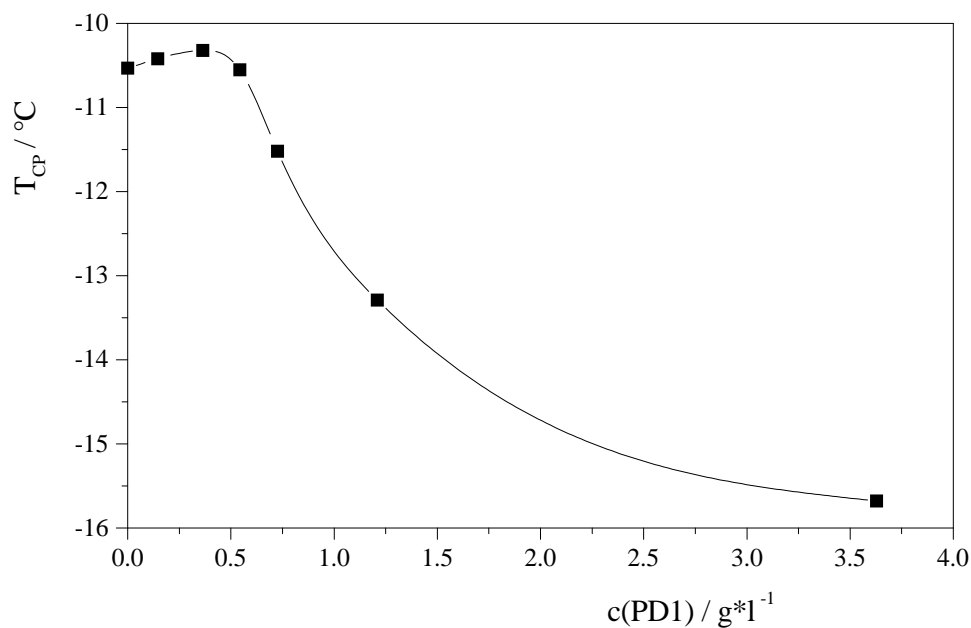


Abb. 6.20: Einfluss von PD1 auf den Cloud point; die Datenpunkte wurden aus Abb. 6.19 gewonnen

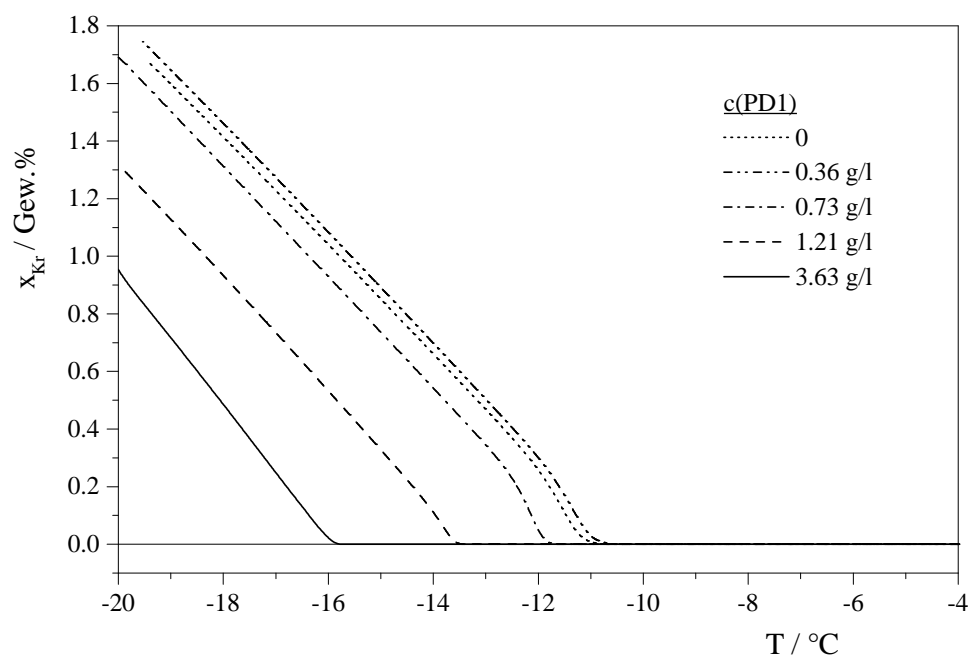


Abb. 6.21: Einfluss von PD1 auf die ausgefallene Paraffinmenge (Gewichtsbruch  $x_{Kr}$ ), untersucht an MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD1

gleichen Viskositätswert. Alle Proben fließen noch unter ihrem eigenen Gewicht. Die Viskosität der Probe, die nur FV enthält, liegt jedoch um eine halbe Größenordnung darunter. Man kann deshalb auf eine leicht viskositätserhöhende Wirkung von PD1



schließen. Hinweise auf eine Gelierung, die eine langfristige Dispergierung der Kristalle ermöglichen würde, gibt es jedoch nicht. Die Fließgrenzen der additivhaltigen Suspensionen liegen bei  $-19^\circ\text{C}$  im Bereich von 50 mPa.

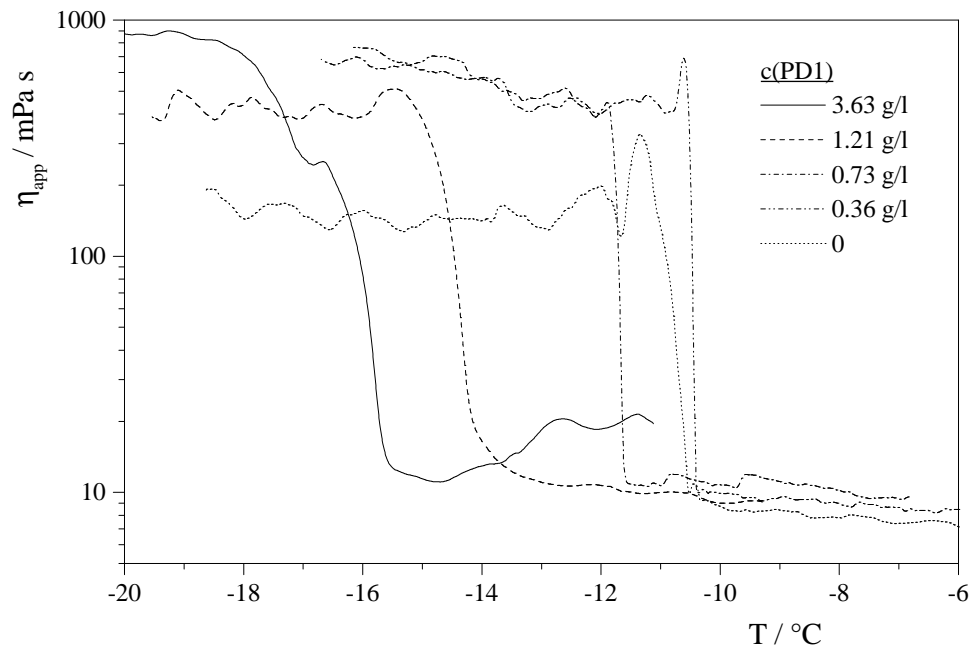
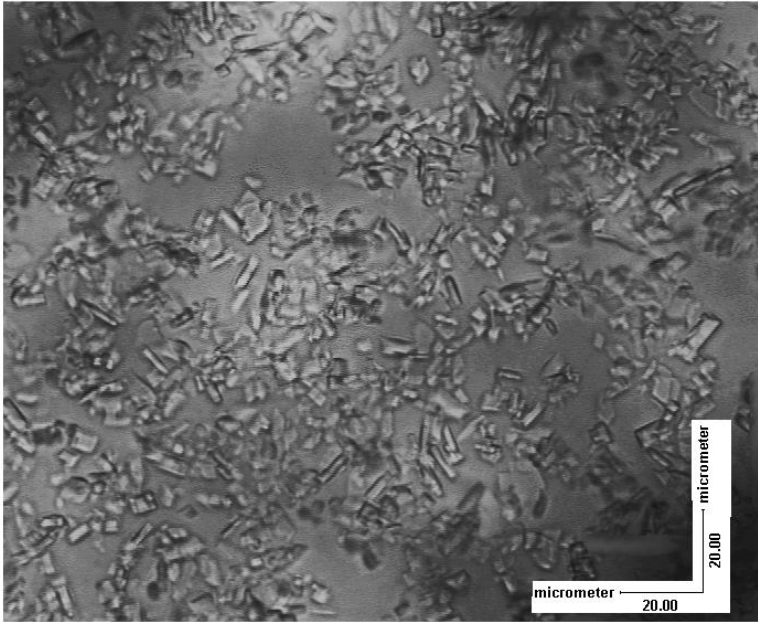
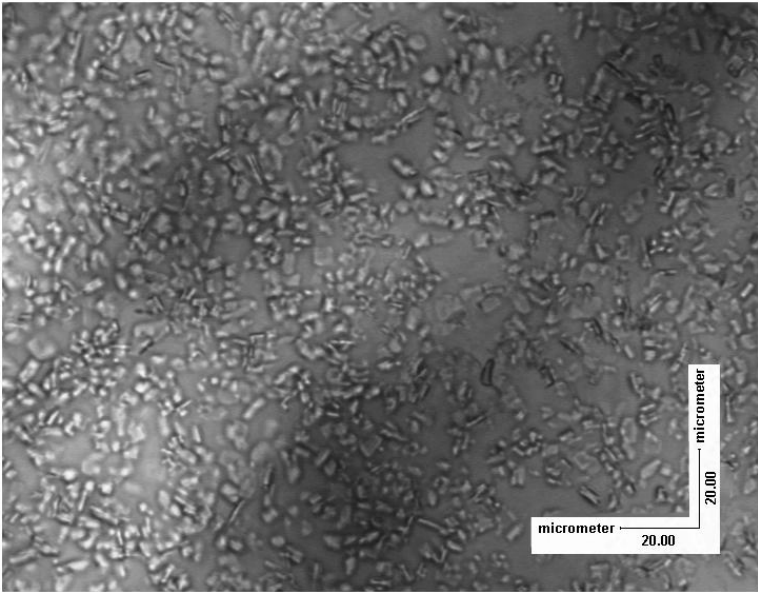
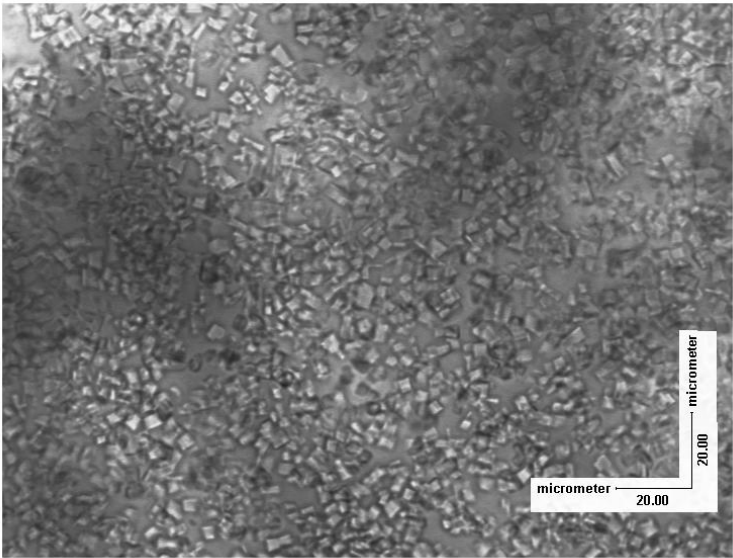
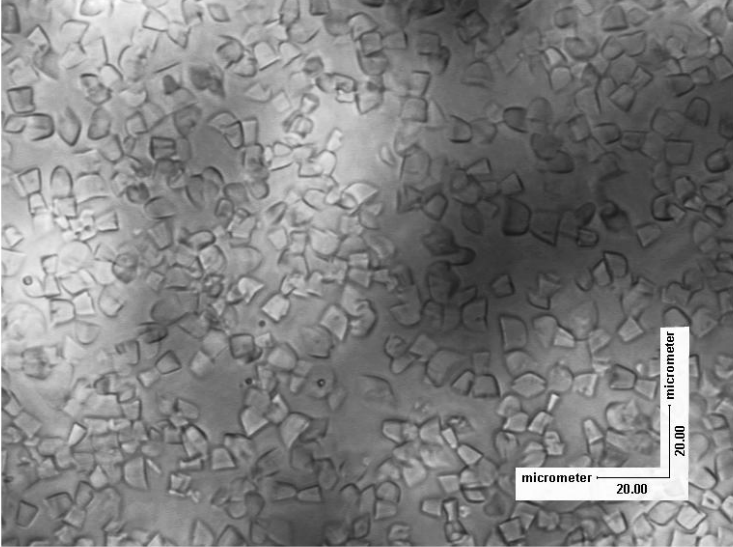
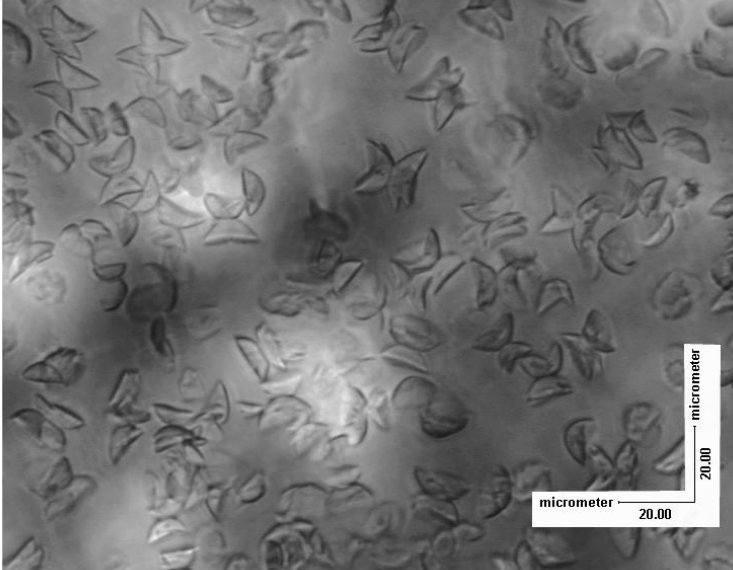


Abb. 6.22: Scheinbare Viskosität von Systemen MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD1 als Funktion der Temperatur; die Proben wurden während der Abkühlung mit  $\Delta T = -0.2 \text{ K/min}$  einer permanenten Scherung von  $\dot{\gamma} = 0.10 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt

Die Unterdrückung des CP durch PD1 bedeutet zwangsläufig einen Einfluss auf den Kristallisationsprozess. Ein weiterer eindeutiger Hinweis darauf ist die Beobachtung, dass Proben ohne FV ebenfalls sedimentieren, d. h. der Einsatz von PD1 allein kann die Bildung der Kartenhausstruktur verhindern. Berücksichtigt man den positiven Einfluss auf das Sedimentationsverhalten, ist eine Veränderung von Kristallgröße und -form durch dieses Copolymer zu erwarten. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Tab. 6.10 lassen bis zu der kritischen Konzentration von 0.5 g/l nur eine geringfügige Abnahme der Kristallgröße erkennen. In Proben höherer Konzentration werden die Teilchen überraschenderweise wieder deutlich größer und haben eine ungewöhnliche Gestalt. Der Vergleich mit dem Sedimentationstest und den DSC-Messungen zeigt, dass die Zunahme der Partikelgröße mit der CP-Unterdrückung und einer besseren Dispergierung korreliert.

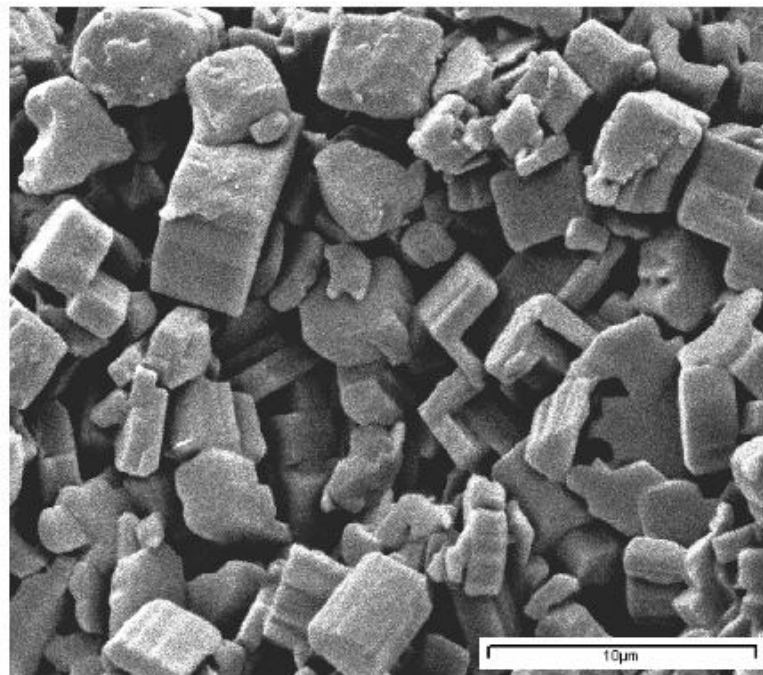
Tab. 6.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Systems MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD1 bei  $T \approx -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 500-fache Vergrößerung

c(PD1)	lichtmikroskopische Aufnahme, $T \approx -20\text{ }^{\circ}\text{C}$
0 g/l	
0.36 g/l	
	Fortsetzung auf der nächsten Seite

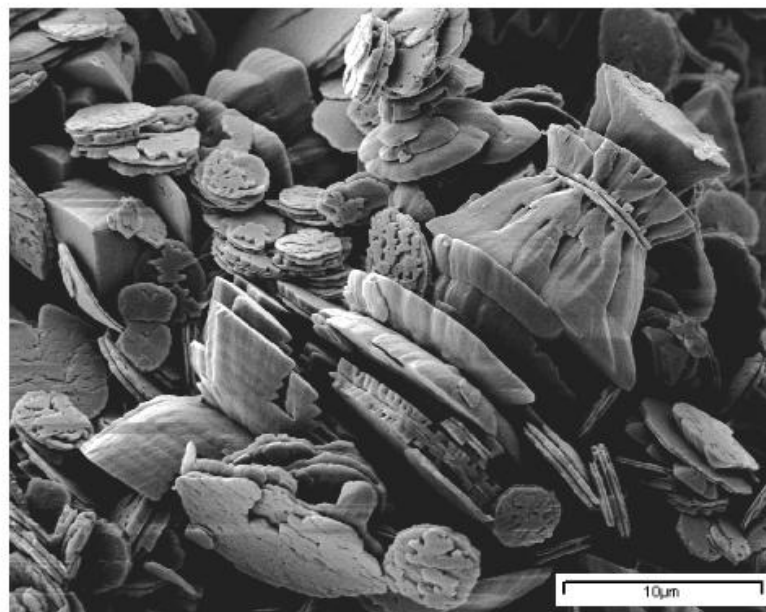
c(PD1)	lichtmikroskopische Aufnahme, $T \approx -20\text{ }^{\circ}\text{C}$
0.54 g/l	 <p>A light micrograph showing a dense population of small, dark, irregularly shaped PD1 crystals. The crystals are distributed throughout a lighter, amorphous matrix. A scale bar in the bottom right corner indicates 20.00 micrometers.</p>
0.73 g/l	 <p>A light micrograph showing PD1 crystals at a higher concentration than the previous image. The crystals are more numerous and appear slightly larger, though still generally small and irregular. A scale bar in the bottom right corner indicates 20.00 micrometers.</p>
1.21 g/l	 <p>A light micrograph showing PD1 crystals at the highest concentration. The crystals are significantly larger and more distinct than in the previous images, appearing as dark, somewhat rounded or leaf-like shapes. A scale bar in the bottom right corner indicates 20.00 micrometers.</p>

Um die Veränderung der Teilchenform durch das Copolymer genauer zu untersuchen, wurden die Kristalle aus dem Öl isoliert und mittels REM betrachtet. Der Vergleich mit Kristallen, die nur FV enthalten, lässt die Wirkung von PD1 deutlich erkennen (Abb. 6.23). Anstatt der kompakten quaderförmigen Teilchen entstehen plättchenförmige, schichtartig aufgebaute Partikel.

Über den Wirkungsmechanismus von PD1 kann hier nur spekuliert werden. Die Unterdrückung des CP ist den Ergebnissen von PD3 entsprechend zu interpretieren (vgl. Abschnitt 6.1.5). Das Additiv erhöht die Grenzflächenspannung der Kristalle und verschiebt die Nukleierung somit zu tieferen Temperaturen. Dabei könnten die ionischen Strukturelemente wiederum die entscheidende Rolle spielen, indem sie die Affinität der Kristalloberfläche zum Lösungsmittel verringern. Als weiterer Effekt, der das Sedimentationsverhalten verbessert, ist die unerwartete Veränderung der Kristallform zu werten. Hohe Additivkonzentrationen, die zu einer akzeptablen Dispergierung führen, bewirken eine ungewöhnliche Kristallgestalt, die an Schmetterlinge erinnert. Außerdem sind die Kristalle erkennbar größer als in den sedimentierenden Systemen mit geringer Dispergatorkonzentration. Welches Sedimentationsverhalten diese Teilchen besitzen, ist quantitativ kaum abzuschätzen. Plausibel erscheint zumindest, dass sie ein schlechteres Packungsverhalten als kompakte Kristalle haben.



(a) ohne Dispergator



(b) mit PD1

Abb. 6.23: REM-Aufnahmen von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 (a) ohne bzw. (b) mit 0.43 g/l PD1 ; die Kristalle wurden bei  $T = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  isoliert

### 6.2.2 PD2

PD2 unterscheidet sich von PD1 nur durch die zusätzliche Beimischung eines Phenol-Formaldehyd-Harzes. Die Verarbeitbarkeit und Löslichkeit in Dieselöl entspricht vollkommen den Angaben in Abschnitt 6.2.1. Im Sedimentationstest liefert PD2 deutlich bessere Ergebnisse als PD1 (Tab. 6.11). So ist z. B. nach 10 h bereits bei Konzentrationen ab 0.36 g/l kein Sediment mehr erkennbar; in Systemen mit PD1 war dieser Zustand nur annähernd erreichbar. Diese Verbesserung kann folglich nur auf das Harz zurückzuführen sein. Eine langfristige Stabilität über mehrere Tage ist jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich auch hier nicht zu realisieren. Insofern ist die Dispergierleistung beider Additive geringer als diejenige der niedermolekularen Substanzen.

Tab. 6.11: Sedimentvolumina und visuelle Beurteilung der überstehenden Ölphase nach 10 h und 96 h bei  $T = -19^\circ\text{C}$ ; System MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD2

c(PD2) [g/l]	nach 10 h	nach 96 h	vergleichbare Probe mit PD1 nach 10 h
0	85 %, klar		85 %, klar
0.07	39 %, trüb	33 %, klar	
0.18	2 %, trüb	35 %, klar	65 %, klar
0.36	0 %, trüb	31 %, klar	59 %, leicht trüb
0.53	0 %, trüb	34 %, klar	52 %, leicht trüb
0.71	0 %, trüb	34 %, klar	
1.25	0 %, trüb	30 %, klar	7 %, trüb
3.56	0 %, trüb	7 %, trüb	


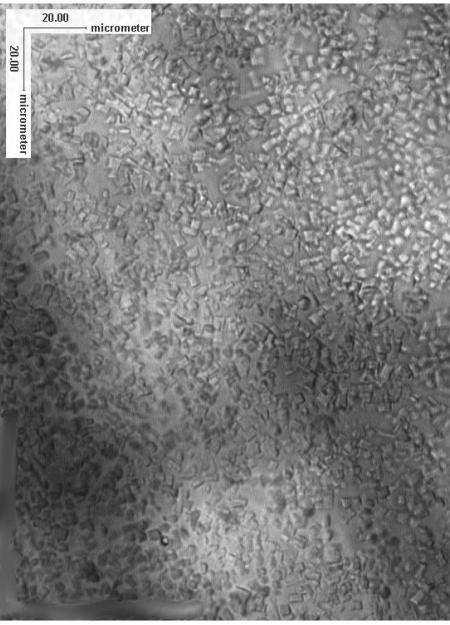
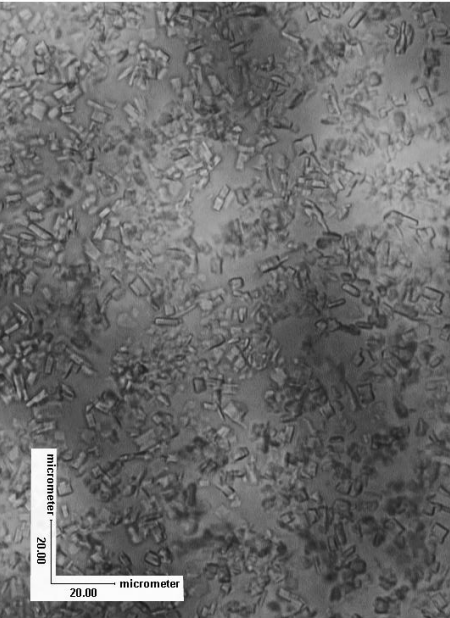
Der Anteil an PD1 beträgt jeweils 66.7 % der Konzentration an PD2.

Obwohl mit PD2 keine stabilen Dispersionen zugänglich sind, kann der offenbar positive Einfluss des Phenol-Formaldehyd-Harzes für die zukünftige Entwicklung von Dispergatoren interessant sein. Dieser Abschnitt hat deshalb das Ziel, die Wirkungsweise dieser Substanz aufzuklären.

In Vorversuchen zum Einfluss des reinen Harzes auf das Sedimentationsverhalten konnte weder eine Cokristallisation noch eine Dispergierung festgestellt werden. Eine weitere Reduzierung der Kristallgröße ist insofern nicht zu erwarten. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Tab. 6.12 lassen keine Veränderung der Teilchengröße mit der Additivkonzentration erkennen und bestätigen somit diese Annahme. Auch der Vergleich mit Proben des harzfreien Additivs PD1, die ebenfalls in Tab. 6.12 abgebildet sind, lässt keinen Unterschied bezüglich der Teilchengrößen erkennen. Es wurden dabei jeweils zwei Proben miteinander verglichen, die den gleichen Copolymergehalt (PD1) besitzen. Es muss besonders darauf hingewiesen werden, dass die beiden Lösungen mit 0.36 und 0.53 g/l PD2 zumindest über 10 h eine gute Dispergierleistung zeigen,

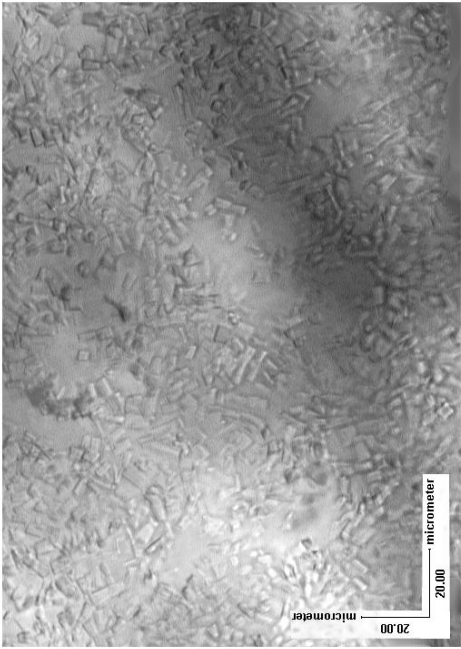
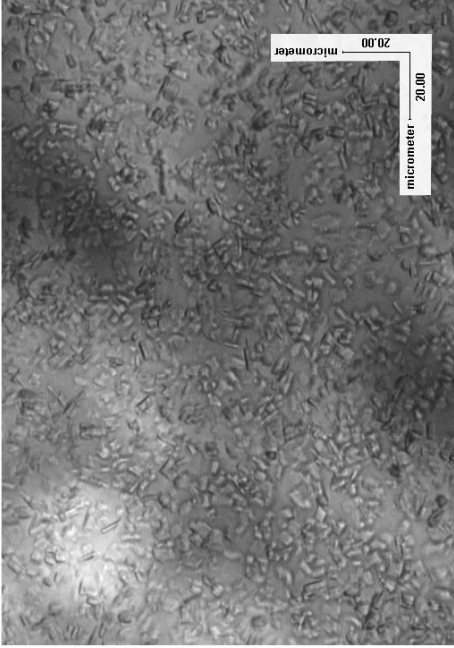
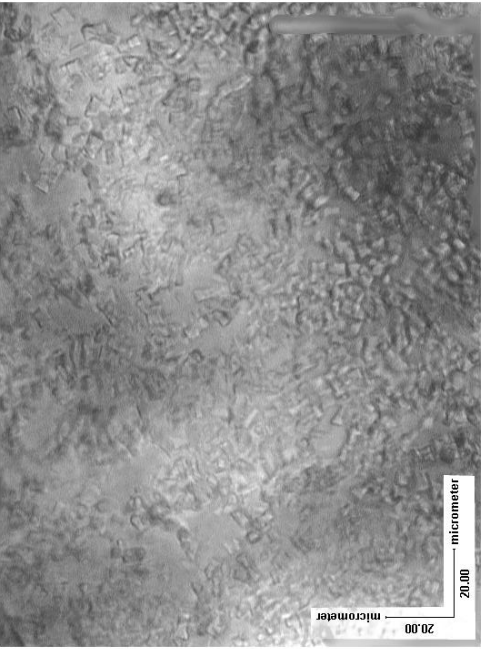
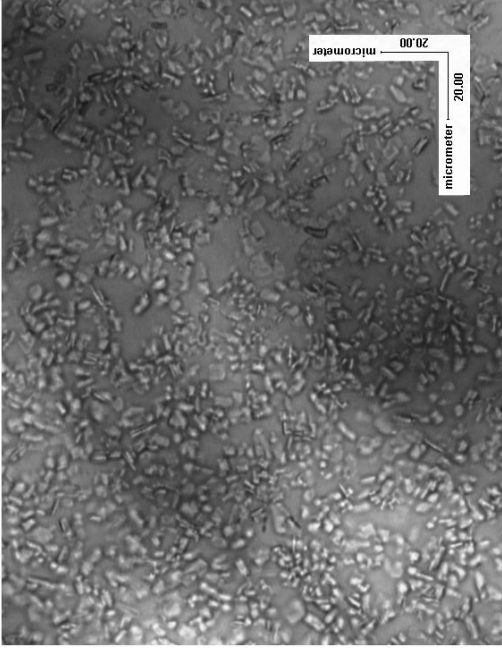
während entsprechende Proben mit PD1 unter den selben Bedingungen sedimentieren. Bei gleicher Kristallgröße kann dieser Unterschied nur auf veränderten Eigenschaften der Ölphase oder einem höheren effektiven Volumenbruch der Teilchen beruhen. Bezüglich des enormen Einflusses, den ein Additiv auf den effektiven Volumenbruch haben kann, sei an die Ergebnisse des Fließverbesserers (Abschnitt 4.2) erinnert.

Tab. 6.12: Lichtmikroskopische Aufnahmen am System MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD2 bei  $T \approx -20^\circ\text{C}$ ; verglichen mit Proben mit gleichem Anteil an PD1; 500-fache Vergrößerung

c(PD2)	lichtmikroskopische Aufnahme, $T \approx -20^\circ\text{C}$	vergleichbare Probe mit PD1
0.07 g/l		
0.18 g/l		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

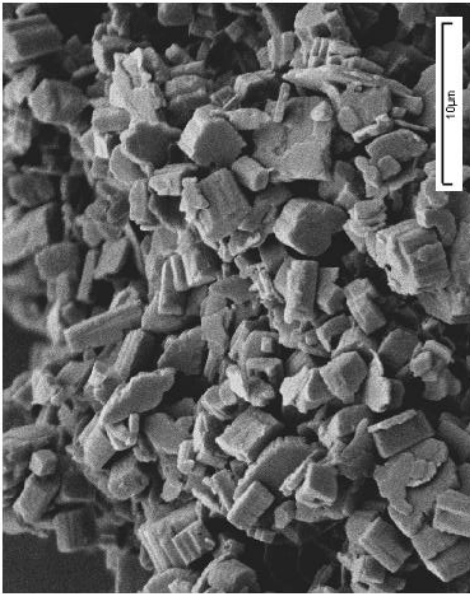


c(PD2)	lichtmikroskopische Aufnahme, $T \approx -20^\circ\text{C}$	vergleichbare Probe mit PD1
0.36 g/l		
0.53 g/l		

Um die Erkenntnisse der Lichtmikroskopie abzusichern, wurden auch hier die Kristalle aus dem Öl isoliert und mittels REM untersucht. Abb. 6.24 zeigt Kristalle bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen an PD2. Gleichzeitig sind die Kristalle von zwei weiteren Proben abgebildet, die eine nur mit FV, die andere mit PD1. Man erkennt, dass eine sehr niedrige Konzentration an PD2 praktisch keinen Einfluss auf die Kristalle hat; die Teilchengestalt wird vom FV bestimmt. Im Fall der höheren Konzentration gleichen die Kristalle denjenigen, die auch ohne den Harzzusatz entstehen. Anstatt der kompakten quaderförmigen Teilchen bilden sich kleine Scheibchen, die sich zu ungewöhnlichen Aggregaten zusammenlagern. Auch hier muss beachtet werden, dass die Suspension mit PD2 über 10 h stabil bleibt, während die Probe mit PD1 sedimentiert. Insofern bestätigen die REM-Aufnahmen das Ergebnis der Lichtmikroskopie.

Die Analogie zu den Ergebnissen von PD1 hinsichtlich der Beteiligung an der Paraffinkristallisation ist offensichtlich. Daher sollten alle Messmethoden, die auf den Kristallisationsprozess ansprechen, die gleichen Resultate liefern wie bei PD1. Zur Bestätigung dieser These wurden DSC-Messungen durchgeführt. Wie Abb. 6.25 zeigt, sind die Kurven hinsichtlich CP und Signalverlauf praktisch identisch mit den Messungen an PD1. Der CP wird mit steigender Additivkonzentration zu tieferen Temperaturen verschoben, während das Peakmaximum am CP abnimmt. Bei dem Vergleich der beiden Additive wurde nur der jeweilige Copolymergehalt (PD1) berücksichtigt. Trägt man den CP beider Systeme gegen die Copolymerkonzentration auf, ordnen sich alle Messpunkte entlang einer Masterkurve an (Abb. 6.26). Dies bestätigt nochmals, dass die Harzkomponente in PD2 diesbezüglich keine Wirkung hat.

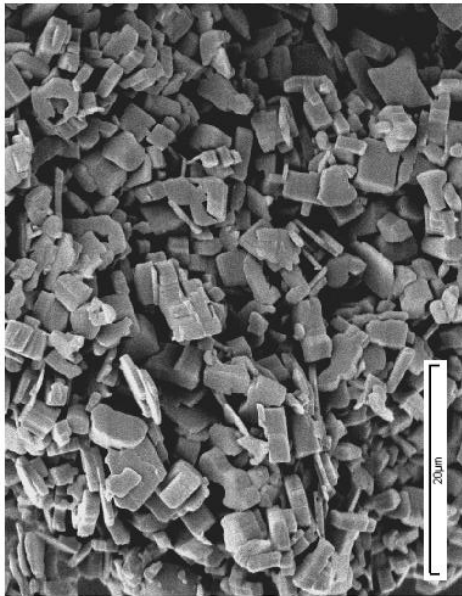
Die Unterdrückung des CP beeinflusst unmittelbar die ausgefallene Paraffinmenge. Abb. 6.27 stellt den Temperaturverlauf des Kristallgehalts dar, der durch die Integration der DSC-Kurve zugänglich ist. Die Paraffinabscheidung verläuft praktisch linear mit der Temperatur; die Steigung liefert unabhängig von der Additivkonzentration eine Kristallisationsrate von ca.  $0.19 \text{ Gew.}\%/\text{K}$ . Somit deckt sich auch dieses Ergebnis mit den Messungen an PD1. Der direkte Vergleich beider Additive hinsichtlich der ausgefallenen Paraffinmenge bei der Temperatur des Sedimentationstests ( $-19^\circ\text{C}$ ) liefert deshalb ebenfalls eine Masterkurve (Abb. 6.28).



(b) 0.07 g/l PD2



(d) 0.43 g/l PD1



(a) ohne Dispersigator



(c) 0.45 g/l PD2

Abb. 6.24: REM-Aufnahmen von Kristallen aus MD619 + 0.13 g/l FV4302 mit verschiedenen Dispersorkonzentrationen; die Kristalle wurden bei  $T = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$  isoliert

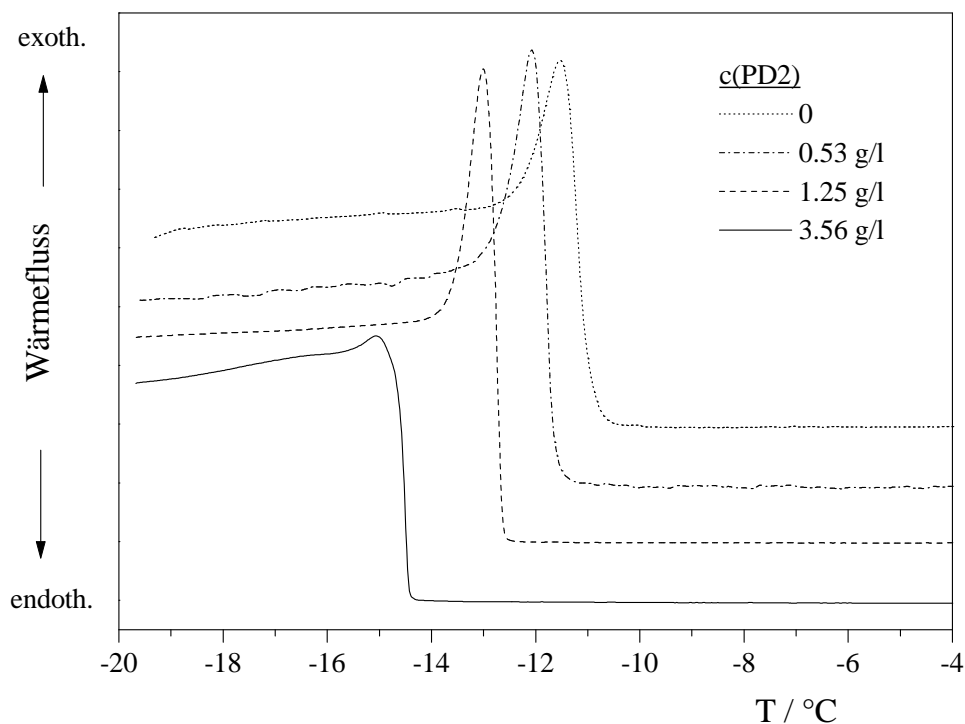


Abb. 6.25: DSC-Signale des Systems MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD2 bei verschiedenen Dispergatorkonzentrationen; alle Kurven wurden aufgenommen bei Abkühlung mit  $0.2 \text{ K/min}$  und normiert auf die Einwaage

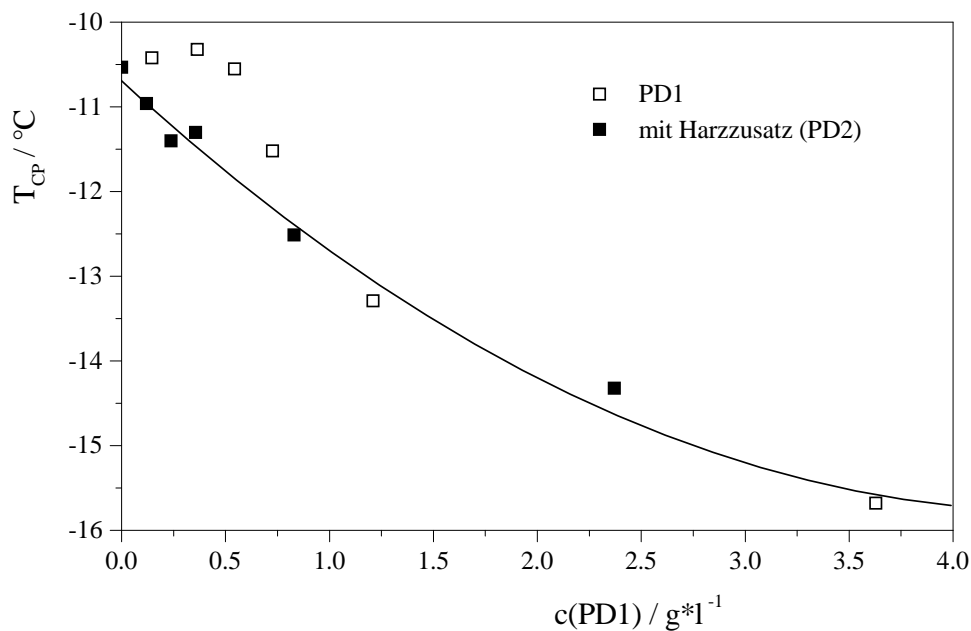


Abb. 6.26: Einfluss von PD2 auf den CP verglichen mit PD1; die Datenpunkte wurden aus den Abb. 6.25 und 6.19 gewonnen

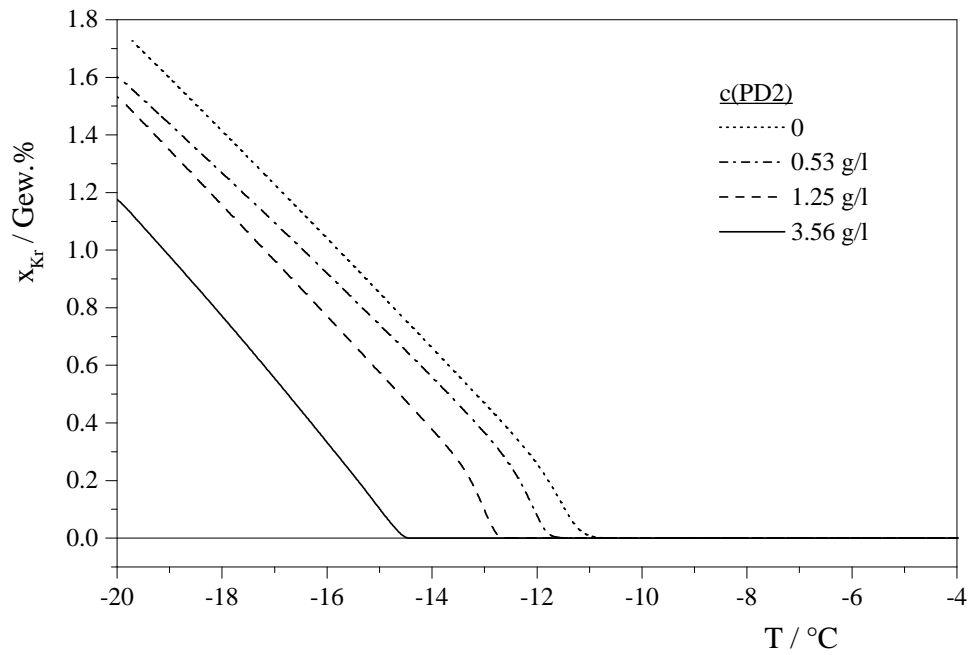


Abb. 6.27: Einfluss von PD2 auf die ausgefallene Paraffinmenge (Gewichtsbruch  $x_{Kr}$ ), untersucht an MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD2

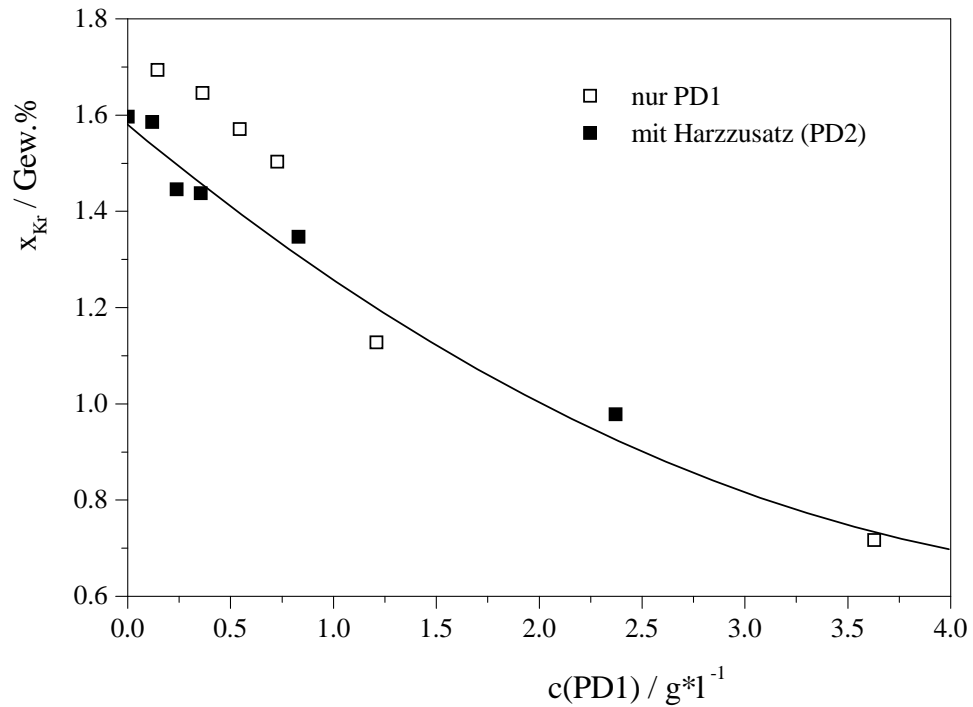


Abb. 6.28: Einfluss von PD2 auf die ausgefallene Paraffinmenge (Gewichtsbruch  $x_{Kr}$ ) bei  $T = -19\text{ °C}$ , verglichen mit PD1; untersucht an MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD2 bzw. PD1

Die bisherigen Ergebnisse lassen auf eine Cokristallisation des Copolymers, aber nicht des Harzzusatzes schließen. Wie die Untersuchungen an anderen Additiven ergeben hatten, wird die Kettenlängenverteilung der Kristalle durch die Cokristallisation in der Regel nicht verändert. Eine Verlagerung der Verteilung ist auch im Fall von PD2 nicht zu erkennen (Abb. 6.29); die Verteilung ist praktisch unabhängig von der Additivkonzentration. Folglich ist die Verteilung auch nicht von der Teilchenform abhängig, wie ein Vergleich mit den REM-Aufnahmen (Abb. 6.24) zeigt. Die Berechnung der mittleren Kettenlänge ergibt  $\bar{n} = 21.9$ .

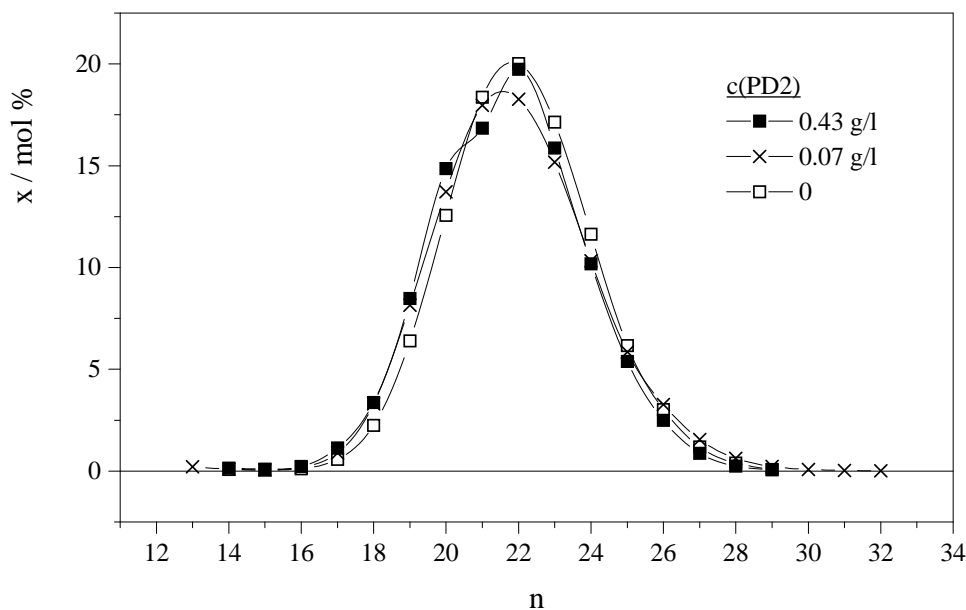


Abb. 6.29: Kettenlängenverteilung von n-Alkanen in Paraffinkristallen, die aus MD619 bei  $T = -18^\circ\text{C}$  isoliert wurden; eine Probe nur mit 0.13 g/l FV4302, die beiden anderen zusätzlich mit PD2; alle Verteilungskurven sind normiert

Um zu überprüfen, ob auch die Kristallstruktur unverändert bleibt, wurden die Kristalle mittels Röntgenbeugung untersucht. Dabei zeigten sich keinerlei Unterschiede zu den Kristallen, die ohne Einfluss eines Paraffindispersgators entstanden sind. Das Pulverdiffraktogramm ist folglich identisch mit Abb. 4.15; auf die Grafik wird an dieser Stelle verzichtet.

All diese Resultate beweisen, dass die beiden kommerziellen Dispersatoren PD1 und PD2 am Kristallisationsprozess der Paraffine beteiligt sind. Die Zusammensetzung und Struktur der Kristalle wird jedoch nicht beeinflusst. Die Ergebnisse sind mit der Vorstellung konsistent, dass die Wirkungsweise des Copolymers auf der Erhöhung der Grenzflächenspannung der Kristallkeime beruht. Diesbezüglich sei auf die Diskussion in Abschnitt 6.1.5 verwiesen.

Der Harzzusatz in PD2 hat keinerlei Konsequenzen für die Kristallisation. Die positive Wirkung auf das Sedimentationsverhalten muss folglich auf einer Viskositätssteigerung der Ölphase oder auf einem höheren effektiven Volumenbruch der Teilchen beruhen. Beide Möglichkeiten wirken sich auf die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen aus. Um die Dispergierung der Teilchen erklären zu können, sollte der Einfluss auf die Ölphase experimentell den stärkeren Effekt verursachen. In Abb. 6.30 ist die scheinbare Viskosität für verschiedene Konzentrationen an PD2 gegen die Temperatur aufgetragen. Den CP erkennt man leicht an dem typischen sprunghaften Viskositätsanstieg. Oberhalb des CP ist keine Viskositätssteigerung durch das Additiv erkennbar. Jedoch auch unterhalb des CP unterscheiden sich die Messwerte kaum von entsprechenden Proben mit PD1 (vgl. Abb. 6.22). Die Fließgrenzen liegen wie bei den Proben mit PD1 im Bereich von 50 mPa. Man muss deshalb annehmen, dass die Harzkomponente in PD2 keinen Einfluss auf die Ölmatrix hat, der die Stabilisierung der Suspension rechtfertigen würde. Hinweise auf eine Gelierung gibt es auch bei den höchsten Additivkonzentrationen nicht. So verläuft z. B. der Luftblasentest für alle Proben negativ. Außerdem sollte im Fall einer Fließgrenze die z. T. sehr gute Dispergierung über 10 h auch langfristig anhalten.

Die Frage, worauf das unterschiedliche Dispergierverhalten von PD1 und PD2 zurückzuführen ist, bietet weiterhin Raum für Spekulationen. Für eine weitere Verbesserung dieser Dispergatoren bietet sich an, die Strategie von PD3 einzuschlagen. Mit einer Additivkomponente die Teilchengröße zu verringern, während mit der zweiten Komponente der effektive Volumenbruch der Kristalle erhöht wird, ist vermutlich der flexibelste Ansatz in diesem Kapitel zur Stabilisierung der Dispersion.

## 6.3 Beurteilung der Additive zur Kontrolle der Teilchengröße

Einige Additive – darunter auch der Fließverbesserer – zeigen einen signifikanten Einfluss auf Größe und Form der Paraffinkristalle. Unter all diesen Substanzen erscheint Dioctadecylamin unter besonderer Berücksichtigung der Sedimentationstests für den praktischen Einsatz als Dispergator am besten geeignet. Die Wirkungsweise beruht auf der Erzeugung von paraffinartigen Kristalliten bereits oberhalb des eigentlichen CP. Größe und Anzahl dieser Kristallite sorgen dafür, dass die Paraffinkristalle unterhalb des CP hinreichend klein bleiben, um nicht zu sedimentieren.

Bei allen anderen Additiven sind entweder höhere Konzentrationen erforderlich oder die Stabilität der Dispersionen ist langfristig unbefriedigend. Tab. 6.13 fasst die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels nochmals zusammen.

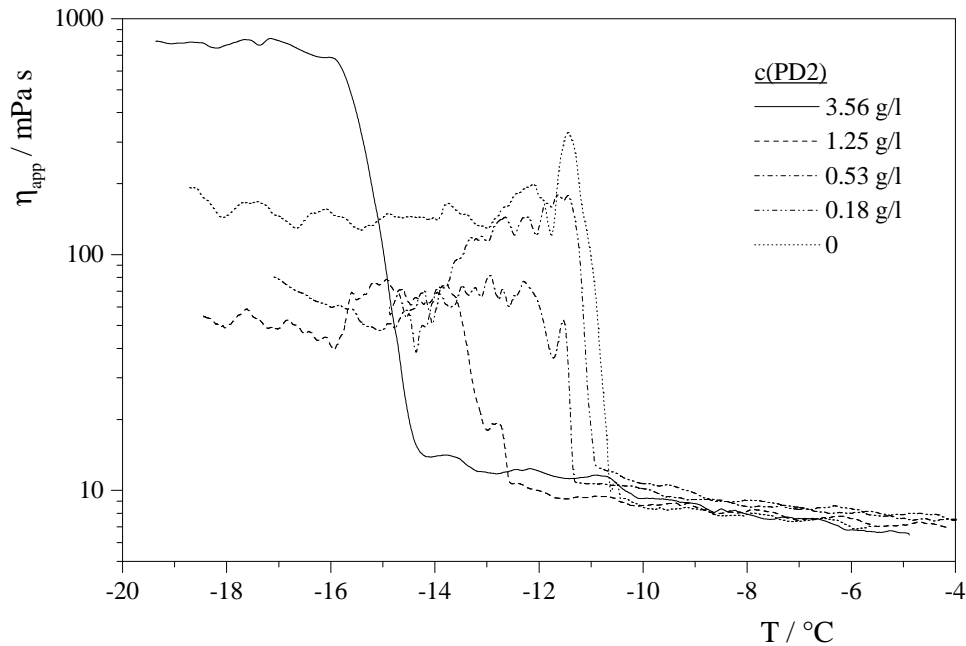


Abb. 6.30: Scheinbare Viskosität von Systemen MD0200 + 0.13 g/l FV4302 + PD2 als Funktion der Temperatur; die Proben wurden während der Abkühlung mit  $\Delta T = -0.2 \text{ K/min}$  einer permanenten Scherung von  $\dot{\gamma} = 0.10 \text{ s}^{-1}$  ausgesetzt

Die kommerziellen Dispergatoren PD1, PD2 und PD3 unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise grundsätzlich von den anderen Substanzen. Sie erhöhen die Grenzflächenspannung der Kristallkeime und erzwingen dadurch eine stärkere Unterkühlung des Dieselöls. Schließlich bildet sich eine sehr große Anzahl kleiner Kristalle. Da es nicht gelingt, die Teilchengröße unterhalb der Lichtwellenlänge zu begrenzen, erhöht eine zweite Additivkomponente den effektiven Volumenbruch der Kristalle. Der erhöhte Platzbedarf der Partikel bedingt ein lockeres voluminöses Packungsverhalten. Im Extremfall erhält man dadurch eine stabile Dispersion. Diese Strategie sollte in Zukunft die Optimierung beider Komponenten ermöglichen und somit ausreichend Flexibilität für die Entwicklung neuer Dispergatoren bieten.



Tab. 6.13: Anwendungstechnische Eignung der untersuchten Substanzen als Paraffin-dispergatoren

Additiv	geeigneter Konzentrationsbereich	Dispergierleistung
DOA	0.6–1.5 g/l	langfristig stabile Dispersion
DHA	> 1.8 g/l	langfristig stabile Dispersion
DOA + Isotridekansäure	> 2 g/l	Tendenz zur Sedimentation, noch akzeptabel
DOA + TPBTE	> 1.5 g/l	langfristig stabile Dispersion
PD3	> 2 g/l	langfristig stabile Dispersion
PD1	> 2 g/l	Tendenz zur Sedimentation, kurzfristig akzeptabel
PD2	> 2 g/l	Tendenz zur Sedimentation, bei hohen Konzentrationen akzeptabel



# Kapitel 7

## Diskussion

Dieses abschließende Kapitel beurteilt die vorgestellten Ergebnisse besonders aus dem Blickwinkel der praktischen Anwendung. Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit können als Diskussionsgrundlage und Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Paraffindispersatoren dienen.

Beim Abkühlen von additivfreiem Dieselöl bilden die enthaltenen Paraffine plättchenförmige Kristalle, die zu raumerfüllenden steifen Strukturen aggregieren können. Die Viskosität des ursprünglich niedrigviskosen Öls steigt dadurch sprunghaft um 3–4 Größenordnungen an. Bei der Nutzung und Handhabung des Dieselöls bereitet dies Probleme. Um das Versulzen des Dieselkraftstoffs zu verhindern, werden Fließverbesserer (FV) eingesetzt, die in den Kristallisationsprozess der Paraffine eingreifen und zu nadelförmigen bzw. kompakten Partikeln führen. Die Fließgrenze und die Viskosität der Suspension nehmen dadurch ab; die unmittelbare Folge ist die Sedimentation der Teilchen.

Untersucht man die Wirkungsweise des Fließverbesserers im Detail, findet man zunächst einen Einfluss auf die Kristallgröße und -form. Bei hohen Fließverbessererkonzentrationen bilden sich kompakte quaderförmige Kristalle. Die Theorie sagt für diese Teilchenform eine deutlich höhere Packungsdichte als für Nadeln oder Plättchen voraus. Dementsprechend sollten die Sedimente mit der Fließverbessererkonzentration zunehmend kompakter werden. Die Experimente zum Sedimentationsverhalten zeigen jedoch genau den entgegengesetzten Trend; das Sedimentvolumen nimmt mit dem Additivgehalt zu. Aus anwendungstechnischer Sicht ist dies positiv zu werten, da voluminöse Sedimente im Allgemeinen leicht beweglich sind und sich gut redispergieren lassen. Dies bedeutet jedoch, dass der FV neben dem Einfluss auf die Teilchengröße noch einen weiteren Effekt haben muss. Aus rheologischen Untersuchungen wird geschlossen, dass die verbesserte Dispergierung auf einer Erhöhung des effektiven Volumenbruchs der Kristalle um mehr als eine Größenordnung beruht. Durch die

erhöhte Raumbeanspruchung können die Partikel nicht mehr so dicht gepackt werden, sodass lockere voluminöse Sedimente entstehen.

Auf der Basis dieser Ergebnisse kann der molekulare Wirkungsmechanismus des Fließverbesserers diskutiert werden. Der hier untersuchte Fließverbesserer ist ein statistisches Copolymer, das paraffinartige Alkylsegmente und Acetat-Gruppen enthält. Bei Temperaturen oberhalb des CP ist das Additiv homogen gelöst. Mit dem Beginn der Paraffinkristallisation treten die paraffinähnlichen Strukturen des Polymers in Konkurrenz zu den Paraffinmolekülen. Beide können auf dem Kristallkeim adsorbiert und in das Kristallgitter eingebaut werden. Im Fall des Additivs belegen die amorphen Polymeranteile die Oberfläche des Kristalls, sodass die Diffusion weiterer Paraffinmoleküle aus der Lösung an die Kristalloberfläche und somit auch das Kristallwachstum gehemmt sind. Gleichzeitig nimmt das effektive Volumen des Teilchens zu, da die Polymerhülle kovalent mit dem Kristall verbunden ist. Durch die hohe Affinität des Polymers zu Dieselöl ist die amorphe Hülle vermutlich stark aufgequollen, sodass die Zunahme des effektiven Volumenbruchs um mehr als eine Größenordnung plausibel erscheint. Je höher die Fließverbessererkonzentration ist, desto wahrscheinlicher ist der Einbau eines Polymermoleküls in den Paraffinkristall und desto kleiner werden die Kristalle. Die schützende Hülle der Kristalle hemmt jedoch nicht nur die Adsorption weiterer Paraffinmoleküle, sondern auch weiterer Additivketten. Es ist mit einem Sättigungszustand zu rechnen, sobald die gesamte Teilchenoberfläche blockiert ist. Dies könnte die Erklärung sein, warum eine weitere Erhöhung des Additivgehalts im hohen Konzentrationsbereich nur noch geringe Veränderungen der Teilchengröße und des Sedimentvolumens hervorruft. Die Wirkung des hier untersuchten FV lässt sich nicht so weit steigern, dass stabile Dispersionen entstehen.

Für den praktischen Einsatz des FV zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Dieselöl bedeuten diese Ergebnisse, dass zwar schon sehr geringe Konzentrationen (40 mg/l) ausreichen, um das Versulzen zu verhindern, sich aber ein höherer Additivgehalt günstig auf das Sedimentationsverhalten auswirkt. Dem steht das wirtschaftliche Interesse nach möglichst geringen Konzentrationen gegenüber. Die Forderung nach zufriedenstellender Wirkung bei möglichst geringem Materialeinsatz erfordert die Bestimmung eines Konzentrationsoptimums. Wie die hier untersuchten Beispiele belegen, kann dies für jedes Mitteldestillat eine andere Empfehlung ergeben. Konzentrationen zwischen 0.1 und 0.5 g/l liegen im Bereich technisch üblicher Dosierraten.

Will man die Wirkungsweise des FV verbessern bzw. als Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Additive nutzen, erscheint eine Erhöhung des amorphen Polymeranteils angebracht. Verschiebt man das Verhältnis von paraffinartigen zu amorphen Segmenten zugunsten des amorphen Anteils, sollte das Volumen der Schutzhülle um die Kristalle zunehmen. Im gleichen Maß sollte der effektive Volumenbruch der

Suspension ansteigen, sodass in günstigen Fällen eine stabile Dispergierung erreicht werden kann. Außerdem könnte der Sättigungszustand einer vollkommen bedeckten Kristalloberfläche bereits bei einer niedrigeren Konzentration eintreten. Somit wird die Optimierung der Additivzusammensetzung auch aus ökonomischer Sicht attraktiv.

Die Stabilisierung der Dispersion ist das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit. Die Theorie der Sedimentation eröffnet dafür zwei Möglichkeiten, die Gelierung der Ölphase und die Reduzierung der Partikelgröße in den kolloidalen Bereich. Berechnungen, die auf der Theorie der Sedimentation beruhen, fordern eine weitere Reduzierung der Teilchengröße um etwa zwei Größenordnungen gegenüber den kompakten Kristallen, die sich unter dem Einfluss des FV bilden. Wie zuvor beschrieben, stößt die Wirkung des FV bei hohen Konzentrationen bereits an Grenzen. Eine weitere deutliche Verkleinerung der Teilchen erscheint deshalb mit dem Wirkungsprinzip des FV nicht realisierbar. Es ist ein vollkommen neuer Lösungsansatz notwendig. Die Strategie besteht in der Bereitstellung bzw. Erzeugung einer Vielzahl von Kristallkeimen. Bei konstantem Volumenbruch bedeutet die Zunahme der Teilchenzahldichte zwangsläufig eine Abnahme der mittleren Kristallgröße. Um also das Partikelvolumen um zwei Größenordnungen zu reduzieren, muss man die Anzahl der Teilchen um den gleichen Betrag erhöhen.

Für die Kontrolle der Keimzahl in Lösungen gibt es drei unterschiedliche Möglichkeiten. Wie Abb. 7.1 darstellt, unterscheiden sie sich in der Temperatur, bei der die Keime entstehen bzw. stabil sind. Der Zusatz von thermisch stabilen Kristallkeimen erscheint am trivialsten. Im konkreten Fall besteht die Aufgabe darin, paraffinähnliche Kristallkeime kolloidaler Größe zu finden, die sich in Dieselöl nicht auflösen und somit im gesamten Temperaturbereich zur Verfügung stehen. Besondere Beachtung muss dabei die höchste Temperatur finden, die anwendungstechnisch relevant ist. Dies ist vermutlich die Temperatur, die der unverbrauchte Kraftstoff durch die Motorwärme annimmt. Das überschüssige Dieselöl, das vom Motor erwärmt wieder in den Tank zurückfließt, muss ebenfalls noch die Kristallkeime enthalten. Andernfalls würde die Keimzahl während des Betriebs immer weiter abnehmen, sodass die Wirkung des Additivs in der Kälte verloren wäre. Wie der hohe Paraffingehalt von Dieselöl zeigt, besitzen Alkane eine große Löslichkeit in Mitteldestillaten. Insofern sind die Forderungen nach einer paraffinähnlichen Struktur einerseits und thermischer Stabilität der Keime andererseits widersprüchlich. Dementsprechend schwierig gestaltet sich die Suche nach einem Additiv, das nach diesem Prinzip funktioniert.

Falls sich die kolloidalen Kristallkeime in der Wärme auflösen, werden sie beim Abkühlen rekristallisieren. Aufgrund der konkreten Problemstellung ist zu fordern,

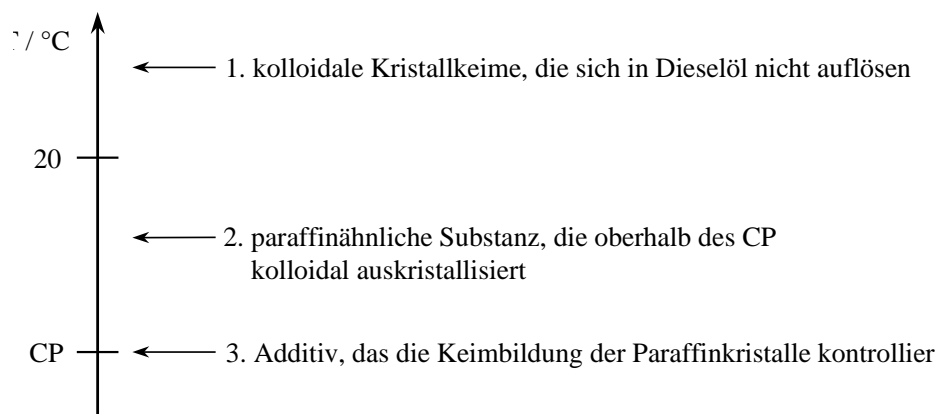


Abb. 7.1: Strategien, um die Keimzahl in der Dispersion zu erhöhen

dass dies oberhalb des eigentlichen CP geschieht und dass die neuen Keime nicht größer als die ursprünglichen werden. Es ist also ein Additiv zu finden, das oberhalb des CP kristallisiert, im Gegensatz zu den Paraffinen jedoch nur Kristallite im kolloidalen Größenbereich bildet. Dies ist die zweite Möglichkeit, die Anzahl der Kristallkeime in der Lösung zu kontrollieren. Die Voraussetzung, dass die chemische Struktur der Additivkristalle auch hier die Cokristallisation der Paraffine ermöglichen muss, versteht sich von selbst. Unter den Substanzen, die aus diesem Blickwinkel untersucht wurden, erweisen sich die beiden langkettigen sekundären Amine Dioctadecylamin (DOA) und Dihexadecylamin (DHA) sowie deren äquimolare Kombinationen mit Isotridekansäure und Tetrapropenylbernsteinsäure-mono-talkfettalkylester als wirksame Dispergatoren. Aus ökonomischer Sicht ist vermutlich DOA für den praktischen Einsatz am interessantesten. Bei Konzentrationen oberhalb 0.6 g/l werden die Suspensionen langfristig stabilisiert. Die leicht erhöhte Viskosität gegenüber sedimentierenden Systemen sollte bei der Anwendung nicht stören und muss in Kauf genommen werden.

Die experimentellen Ergebnisse belegen, dass das Additiv oberhalb des eigentlichen CP aus der anfangs klaren Lösung auskristallisiert. Die Lösungen werden zwischen 0 und  $-5^\circ\text{C}$ , also 5–10 K oberhalb des CP, trüb. Die Trübung lässt auf Teilchengrößen schließen, die mindestens im Bereich der Lichtwellenlänge (ca. 500 nm) liegen. Andererseits sedimentieren die Kristalle nicht, sodass die Forderung nach hinreichend kleinen Keimen erfüllt zu sein scheint. Bei weiterer Abkühlung wachsen die Paraffine des Dieselöls auf die vorhandenen Kristallite auf. Da die Energiebarriere für die Keimbildung nun nicht mehr existiert, findet man in DSC-Messungen einen leicht erhöhten CP. Die Struktur der Mischkristalle wird zunächst noch von dem Additiv bestimmt. In dem Maße, wie Paraffinmoleküle in den Kristall eingebaut werden, wird die Kristallstruktur der Paraffine energetisch günstiger. Da DSC-Messungen ein zusätzliches Signal unterhalb des CP aufweisen, ist von einer Strukturumwandlung bei einem bestimmten

Verhältnis zwischen Paraffinen und Additiv im Kristall auszugehen. Bei hinreichend tiefen Temperaturen liefert die Analyse der Kristallstruktur das gleiche Ergebnis wie bei Kristallen ohne Dispergator.

Unter den Dispergatoren, die sich an der Paraffinkristallisation beteiligen, sind die langkettigen sekundären Amine ein dominantes Strukturelement, das auch in der Patentliteratur der kommerziellen Additive regelmäßig auftaucht. Die Cokristallisation des Amins mit den Paraffinen ist vermutlich aus zwei Gründen besonders begünstigt. Erstens gibt es durch die beiden langen Alkylketten starke Wechselwirkungen mit der Kristalloberfläche, sodass die Adsorption leicht möglich ist. Zweitens ist der Einbau eines Additivs in den Paraffinkristall besonders begünstigt, wenn sich die Orientierung der Alkylketten optimal der Kristallstruktur anpassen kann. Liegen wie bei DOA zwei Alkylketten vor, müssen diese eine günstige Geometrie zueinander haben. Besonders wichtig erscheint, dass die Ketten wie in der Fischgrätenstruktur des Kristalls etwas gegeneinander verdreht sind und den ‚richtigen‘ Abstand haben (vgl. Abschnitt 2.2.2). Erste Hinweise, dass die Molekülgeometrie von DOA diese Voraussetzungen erfüllt, liefert Ref. [28].

Die weitere Entwicklung von Dispergatoren, die analog den langkettigen sekundären Aminen funktionieren, wird sich als schwierig erweisen. Man muss eine Substanz finden, die möglichst knapp oberhalb des CP aus dem ursprünglich klaren Dieselöl auskristallisiert, dabei jedoch nur Kristalle kolloidaler Größe bildet und darüberhinaus aufgrund seiner chemischen Struktur bereitwillig mit den Paraffinen cokristallisiert. Allein die Forderung nach kolloidalen Kristallen erschwert die systematische Suche nach geeigneten Additivstrukturen. A priori lässt sich aus der chemischen Struktur einer Substanz nicht ableiten, wie groß die Partikel werden, die sich beim Unterschreiten der Sättigungstemperatur einer Lösung bilden. Die Untersuchungen dieser Arbeit brachten keine chemische Struktur hervor, die nach dem gleichen Prinzip wie die sekundären Amine funktioniert.

Nachdem offensichtlich zwei der drei Lösungsansätze, die Kristallgröße zu kontrollieren, nur wenig Potenzial haben, muss sich die zukünftige Entwicklungsarbeit auf die dritte Möglichkeit konzentrieren. Bei der detaillierten Untersuchung der kommerziellen Paraffindispergatoren (PD1, PD2 und PD3) stellt man deutliche Unterschiede zur Wirkungsweise der langkettigen sekundären Amine wie DOA fest. Keine der eingesetzten Untersuchungsmethoden liefert Hinweise auf eine Keimbildung von PD1/PD2/PD3 oberhalb des CP. Im Gegensatz zu DOA, das eine leichte Erhöhung des CP hervorruft, findet man hier jedoch eine deutliche Unterdrückung des CP. Dieser Effekt lässt auf eine aktive Beteiligung des Additivs an der Nukleierung der Paraffinkristalle schließen.

Um diese dritte Möglichkeit, die Anzahl der Kristallkeime zu erhöhen, nachvollziehen zu können, ist das Verständnis des Kristallisationsprozesses notwendig. Im Vorstadium der Keimbildung aggregieren die Paraffinmoleküle zu kleinen geordneten ‚Nano-keimen‘. Die dadurch entstehende Grenzfläche zwischen Keim und Lösungsmittel destabilisiert diese Aggregate, sodass sie wieder zerfallen. Bei weiterer Abkühlung der Lösung werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Paraffinmolekülen immer stärker, sodass immer mehr Moleküle aggregieren. Wenn eine bestimmte Größe des Keims erreicht ist, kompensieren die attraktiven Wechselwirkungen im Inneren den Beitrag der Grenzflächenenergie. Oberhalb dieser kritischen Größe ist der Keim thermodynamisch stabil und kann weiter wachsen. Die Grenzflächenspannung des Kristallkeims zum Lösungsmittel ist demzufolge die Ursache für die Energiebarriere, die für die Kristallisation überwunden werden muss. Sowohl Lösungen als auch Schmelzen müssen deshalb grundsätzlich unterkühlt werden, um die Kristallisation zu initiieren. Je höher die Grenzflächenspannung ist, desto stärker muss unterkühlt werden. Gleichzeitig steigt mit der Unterkühlung auch die Nukleierungsrate, d. h. eine hohe Grenzflächenspannung hat eine große Anzahl von Kristallkeimen zur Folge. Eine größere Anzahl von Keimen bedeutet bei konstantem Volumenbruch zwangsläufig eine verringerte Partikelgröße. Dieser Zusammenhang ist der eleganteste Ansatzpunkt zur Kontrolle der Teilchengröße.

Nach der Theorie der Kristallisation kann die Absenkung des CP durch die kommerziellen Dispergatoren durch eine Erhöhung der Grenzflächenspannung des Kristallkeims erklärt werden. Die dadurch bedingte höhere Keimzahl hat eine verringerte Kristallgröße zur Folge. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, dass sich die Teilchengröße auch mit dieser Strategie nicht in der gewünschten Weise limitieren lässt. Die ursprüngliche Zielsetzung, das Kristallwachstum im zweistelligen nm-Bereich zu begrenzen, um trotz der Paraffinkristallisation vollkommen klare Öle zu erhalten, konnte folglich mit keinem der eingesetzten Additive verwirklicht werden. Ungeachtet der Methode, mit der man die Kristallgröße kontrollieren will, muss man immer ein weiteres Additiv einsetzen, das die Dispergierung unterstützt. Als zusätzlicher stabilisierender Effekt bietet sich die Gelierung der Ölphase oder die Erhöhung des effektiven Volumenbruchs an.

Da die Kontrolle der Kristallgröße grundsätzlich den Eingriff in den Kristallisationsprozess der Paraffine voraussetzt, ist der alternative Lösungsansatz zur Stabilisierung der Dispersion – die flüssige Phase mit einer Fließgrenze zu versehen – a priori die einfachere Strategie. Die Bildung von Organogelen wurde bereits an zahlreichen Systemen untersucht und sollte unabhängig von den Paraffinen stattfinden. Die Experimente zu diesem Thema (Kap. 5) brachten erwartungsgemäß einige Additive hervor, die



durch die Gelierung des Dieselöls langfristig die Sedimentation der Paraffinkristalle verhindern können. Bezüglich der Mikrostruktur der Organogeale muss man zwischen niedermolekularen Geliermitteln und Blockcopolymeren unterscheiden. Unter den niedermolekularen Substanzen haben sich 12-Hydroxystearinsäure, Cetylpalmitat und das Kohlenhydratderivat *Millad 3988* als geeignete Dispergatoren erwiesen. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen zur Mikrostruktur der Organogeale durchgeführt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sich Dieselöl diesbezüglich wie jedes andere organische Lösungsmittel verhält. Die Gelierung durch niedermolekulare Substanzen beruht fast ausnahmslos auf der dreidimensionalen Vernetzung kristalliner Fibrillen. Allein die chemische Struktur des Geliermittels bedingt seine eindimensionale Kristallisation, sodass sehr lange, dünne Fasern entstehen. An Kontaktstellen können die Fibrillen zusammenwachsen. Die Paraffinmoleküle beteiligen sich im Allgemeinen nicht an der Gelierung. Da die Gelierung im Grunde auf einem Kristallisationsprozess beruht, gelten auch hier die Gesetze der Thermodynamik von Lösungen. Der Gelpunkt hängt dementsprechend von der Löslichkeit des Geliermittels ab. Je größer dessen Konzentration ist, desto höher liegt die Temperatur des Sol-Gel-Übergangs. Für den praktischen Einsatz als Paraffindispergator ist sicherzustellen, dass der Gelpunkt nicht unterhalb des CP liegt. Diese Forderung birgt einen Widerspruch zwischen möglichst geringem Materialeinsatz und hinreichend hohem Gelpunkt. Bei hohen Konzentrationen besteht zudem die Gefahr, dass das Öl vollständig geliert und somit für die Anwendung unbrauchbar wird. Wie bei allen anderen Additiven muss die optimale Konzentration für jedes Mitteldestillat individuell bestimmt werden. Wie das Beispiel von Cetylpalmitat in MD619 gezeigt hat, kann sich dabei eine bestimmte Kombination aus Mitteldestillat und Geliermittel durchaus als ungeeignet erweisen. Der Einsatz eines niedermolekularen Geliermittels als Dispergator ist folglich keine universelle Methode für jedes beliebige Dieselöl.

Sofern sich die Gelstruktur oberhalb des CP ausbildet, findet die Paraffinkristallisation in den Maschen des Netzwerks statt. Wechselwirkungen der Paraffine mit dem Geliermittel waren bei den untersuchten Systemen nicht zu erkennen, d. h. die Paraffine kristallisieren genauso wie in einem System ohne Geliermittel. Bei der Anwendung ist deshalb unbedingt zu berücksichtigen, dass neben dem Geliermittel auch Fließverbesserer eingesetzt wird. Andernfalls gibt es kein Instrument zur Kontrolle der Teilchenform, sodass sich wieder die problematischen plättchenförmigen Paraffinkristalle bilden.

Obwohl das Erzeugen einer Fließgrenze in der Ölphase mit Hilfe von niedermolekularen Geliermitteln nachweislich zu stabilen Suspensionen führt, stimmen die Resultate aufgrund der genannten Einschränkungen hinsichtlich Konzentrationsbe-

reich und Dieselöl nicht euphorisch. Mehr Potenzial für weitere Entwicklungen besitzen makromolekulare Geliermittel, deren Wirkung sich grundlegend von den niedermolekularen Substanzen unterscheidet. Sowohl aus anwendungstechnischer als auch aus wissenschaftlicher Sicht liefert das Triblockcopolymer *Kraton G1650* die interessantesten Ergebnisse. Es besteht aus einem paraffinähnlichen Block und zwei Polystyrol-Blöcken. In Lösung bilden sich mizellare Aggregate, deren Vernetzung über die Mittelblöcke zur Gelierung führt. Die Konzentration, die in dem hier untersuchten Öl für eine stabile Dispersion notwendig ist, ist mit 0.2 g/l unter allen zufriedenstellenden Additiven die niedrigste. Die Viskosität der Suspensionen liegt aufgrund der Gelierung naturgemäß um etwa eine Größenordnung über den Systemen mit Dioctadecylamin. Inwieweit dies ein neues anwendungstechnisches Problem darstellt, muss noch geklärt werden. Besonders interessant wird *Kraton G1650* dadurch, dass der Aufbau der Fließgrenze erst knapp oberhalb des CP erfolgt. Entscheidend sind dabei Wechselwirkungen der gelösten Paraffinmoleküle mit der paraffinähnlichen Mizellhülle. Die Sättigung der Mizellhülle mit Paraffinmolekülen korreliert mit dem Aufbau der Fließgrenze. Dies konnte für vier Dieselöle mit unterschiedlichen Trübungspunkten nachgewiesen werden. Der Kraftstoff bleibt folglich über einen weiten Temperaturbereich hinweg, in dem überhaupt keine Kristalle vorliegen, niedrigviskos.

Der molekulare Wirkungsmechanismus der Blockcopolymere wurde bereits ausführlich in Abschnitt 5.2 diskutiert und soll hier nicht wiederholt werden. Es gibt Hinweise, dass die dispergierende Wirkung allein auf einer paraffinähnlichen Struktur des Mittelblocks beruht. Sollte sich dies in der Zukunft bestätigen, bietet sich viel Spielraum für die weitere Entwicklungsarbeit.

Vergleicht man die Untersuchungen zur Gelbildung mit den Versuchen, die Kristallgröße zu kontrollieren, wird deutlich, wie sensibel die Strukturen sind, die zu einer stabilen Dispersion führen. Die Korrelation der rheologischen Messungen mit dem Sedimentationsverhalten aller untersuchten Systeme ergibt eine kritische Fließgrenze von 80–100 mPa, die für eine langfristige Stabilisierung notwendig ist. Solch niedrige Fließgrenzen sind mit dem bloßen Auge nicht zu erkennen; die Proben fließen unter ihrem eigenen Gewicht. Aus anwendungstechnischer Sicht sind deshalb keine Probleme durch die Gelierung zu erwarten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass beide Möglichkeiten der Dispergierung – die Gelierung und die Begrenzung der Teilchengröße – erfolgreich in Dieselkraftstoff eingesetzt werden können. Die Gelierung erfordert jedoch keine Wechselwirkungen mit den Paraffinkristallen und muss deshalb – verglichen mit den Möglichkeiten, die Kristallgröße zu kontrollieren – als der universellere Lösungsansatz betrachtet werden.

Besonders die Gelierung mit Hilfe der Triblockcopolymere bietet Spielraum für weitere Entwicklungen. Vergleicht man die vermeintlich besten Vertreter der beiden Strategien – Kraton G1650 und Dioctadecylamin – miteinander, entfällt die bessere Beurteilung auch aus Sicht des Anwenders auf das Geliermittel. Die notwendige Konzentration beträgt nur ein Drittel des Amins. Ein weiterer Vorteil des Triblockcopolymers gegenüber fast allen anderen Additiven ist die enge Kopplung des stabilisierenden Effekts an den CP des Öls. Somit entfaltet Kraton G1650 seine Wirkung nicht schon in einem Temperaturbereich, in dem noch gar keine Kristalle vorliegen. Die gute Löslichkeit rundet seine positive Beurteilung ab.

Die zukünftige Entwicklung auf dem Gebiet der Paraffindispersatoren kann sich die Erkenntnisse aller Kapitel dieser Arbeit zunutze machen. Das primäre Ziel wird vermutlich auch weiterhin die Kontrolle der Kristallgröße sein. Angesichts der dargestellten Ergebnisse erscheint es jedoch fraglich, ob es in naher Zukunft gelingen wird, das Kristallwachstum auf den kolloidalen Bereich zu beschränken. Solange dies nicht gelingt, wird eine weitere Additivkomponente notwendig sein, die die Dispergierung unterstützt. Wie der Fließverbesserer und PD3 gezeigt haben, kann diese zusätzliche Maßnahme in der Erhöhung des effektiven Volumenbruchs bestehen. Die Kristalle können sich dadurch nicht mehr so nahe kommen, sodass sich keine kompakten Sedimente mehr bilden. Ein lockeres Sediment, welches das gesamte Probenvolumen ausfüllt, entspricht einer homogenen und stabilen Dispersion.

Die Alternative zur Erhöhung des effektiven Volumenbruchs ist die Gelierung der Ölphase. ‚Gelierung‘ ist dabei immer so zu verstehen, dass die Kristalle zwar an der Sedimentation gehindert werden, die Probe aber noch fließen kann. Die notwendige Fließgrenze hängt naturgemäß von der Teilchengröße ab. Je kleiner die dispergierten Teilchen sind, desto kleiner darf die Fließgrenze sein. Dieser Zusammenhang eröffnet viel Spielraum für Kombinationen eines Geliermittels mit einem Additiv zur Kontrolle der Kristallgröße. Je mehr man von der einen Komponente einsetzt, desto weniger sollte von der anderen benötigt werden. Die konsequente Fortführung dieser Arbeit wäre deshalb, ein System aus Kraton G1650 und PD1 oder CA218-Phthalat hinsichtlich seiner Dispergierleistung zu optimieren.

Inwieweit die aufgezeigten Mechanismen zur Dispergierung der Paraffinkristalle in die industrielle Praxis umgesetzt werden können, bleibt weiteren anwendungstechnischen Untersuchungen vorbehalten. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Additivkonzentrationen in der Anwendung grundsätzlich unter den hier diskutierten Werten liegen. Die kommerziellen Dispersatoren PD2 und PD3 beispielsweise führen in der Praxis bereits bei 0.04 g/l zur Dispergierung, während die notwendigen Konzentratio-

nen in dieser Arbeit um mindestens eine Größenordnung darüber lagen. Der Grund für diese Diskrepanz kann in den unterschiedlichen Rahmenbedingungen der Experimente liegen. Die Arbeitsgruppen der Industrie setzen Probenvolumina von mindestens 200 ml ein. Wandeffekte des Probengefäßes, die bekanntermaßen Phasenübergänge wie Kristallisationen beeinflussen können, spielen dort nur eine geringe Rolle. Die Probenmengen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, betrugen nur 10–15 ml. Das Verhältnis zwischen Gefäßwand und Probenvolumen ist hier deutlich größer, sodass Wandeffekte nicht ausgeschlossen werden können. Das Konzentrationsgefälle zwischen der Industrie und den Ergebnissen dieser Arbeit gibt Anlass zu der Hoffnung, dass sich auch die dispergierende Wirkung der anderen Additive in einen niedrigeren Konzentrationsbereich verschieben lässt.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung – Summary

### 8.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Kälteeigenschaften handelsüblicher Dieseldkraftstoffe. Dieseldöl besteht zu großen Teilen aus langkettigen n-Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge. Diese Paraffine fallen in der Kälte in Form großer plättchenförmiger Kristalle aus. Die Temperatur, bei der erstmals Kristalle zu erkennen sind, nennt man den Cloud point (CP). Dieser liegt bei handelsüblichen Ölen zwischen +5 und –10 °C. Die Untersuchung der Kristalle mittels Röntgenbeugung ergibt eine einheitliche Kristallstruktur, d. h. in der Elementarzelle liegen die verschiedenen Kettenlängen nebeneinander vor. Die mittlere Kettenlänge der Mischkristalle lässt sich unabhängig voneinander mittels DSC, Röntgenbeugung und GC-MS-Analyse zu 22 C-Atomen bestimmen.

Bereits wenige Grad unterhalb des CP sind die Paraffinkristalle so groß, dass sie ein raumerfüllendes Netzwerk ausbilden und das Öl gelieren. Die Fließgrenze dieser Struktur liegt mit etwa 90 Pa so hoch, dass das Öl nicht mehr unter seinem eigenen Gewicht fließen kann. Um diesen Zustand zu verhindern, setzt man dem Öl schon seit Jahrzehnten Fließverbesserer (FV) zu. Dabei handelt es sich um Copolymere, die sowohl paraffinähnliche als auch paraffinfremde Strukturelemente besitzen. Der Wirkungsmechanismus der FV wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert. Deshalb beschäftigt sich diese Arbeit im ersten experimentellen Teil mit dessen Aufklärung. Da der FV die Gelierung des Öls verhindern kann, ist von einer Cokristallisation mit den Paraffinen auszugehen, an der die paraffinartigen Ketten des Additivs beteiligt sind. Rheologische Messungen weisen darauf hin, dass die paraffinfremden Teile des FV den Paraffinkristall mit einer Hülle umgeben. Obwohl der FV dadurch den effektiven Volumenbruch der Teilchen erhöht, beobachtet man die Sedimentation der Kristalle. Eine Phasentrennung der Suspension bereitet in der Praxis Probleme und muss verhindert werden. Eine stabile Dispersion ist das Ziel dieser Arbeit, das auf der Basis

theoretischer Überlegungen systematisch verfolgt wird.

Die Theorie der Sedimentation eröffnet zwei mögliche Strategien zur Stabilisierung einer Dispersion, die Reduzierung der Teilchengröße und die Gelierung der flüssigen Phase. Für eine stabile Dispersion muss das Kristallwachstum auf den kolloidalen Bereich begrenzt werden; alternativ bietet sich der Einbau einer Fließgrenze an, die aufgrund der experimentellen Ergebnisse bei ca. 100 mPa liegen sollte.

Um die Teilchengröße zu verringern, muss man bei konstantem Volumenbruch die Teilchenanzahl vergrößern. Für die konkrete Problemstellung haben sich zwei Wege als praktikabel erwiesen. Einige der untersuchten Additive kristallisieren bereits oberhalb des CP aus einer ursprünglich isotropen Lösung in Form kleiner Teilchen, die sedimentationsstabil sind. Das gemeinsame Strukturmerkmal dieser Additive ist ein langkettiges sekundäres Amin wie Dioctadecylamin (DOA). DSC-Messungen zeigen, dass die Partikel den Paraffinen als Kristallisationskeim dienen. Eine DOA-Konzentration von 0.6–0.8 g/l reicht aus, um die Suspension über mehrere Tage zu stabilisieren.

Der zweite Lösungsansatz, die Keimzahl zu erhöhen, beschäftigt sich direkt mit der Nukleierung der Paraffinkristalle. Die Erhöhung der Grenzflächenspannung des Kristallkeims führt zu einer stärkeren Unterkühlung der Lösung und zu einer größeren Keimzahl. Unter den kommerziellen Dispergatoren findet man Substanzen, die mit Hilfe ionischer Gruppen die Kristalloberfläche polarisieren und somit die Grenzflächenspannung erhöhen. Die Mikroskopie belegt eine deutliche Veränderung der Kristallform.

Trotz der erfolgreichen Beeinflussung des Kristallwachstums ist es nicht gelungen, die Teilchengröße in den kolloidalen Bereich zu verschieben. Die Gelierung der Ölphase erweist sich als leistungsfähige Alternative, um die Kristalle an der Sedimentation zu hindern. Einige niedermolekulare Geliermittel zeigen, dass sich Dieselöl grundsätzlich gelieren lässt. Der Gelpunkt dieser Systeme hängt neben der chemischen Struktur naturgemäß auch von der Konzentration des Geliermittels ab. Eine Konzentration, die zu einer stabilen Dispersion führt, zeichnet sich häufig auch durch einen hohen Gelpunkt aus. Insofern sind diese Systeme für die Anwendung wenig attraktiv.

Der Einsatz von Triblockcopolymeren als Geliermittel bietet mehr Potenzial für die Anwendung. Das kommerzielle Blockcopolymer *Kraton G1650*<sup>®</sup> führt bei einer Konzentration von 0.2 g/l zu stabilen Dispersionen. DSC-Messungen zeigen, dass es Wechselwirkungen der Paraffinmoleküle mit dem paraffinähnlichen Mittelblock des Polymers gibt. Diese Wechselwirkungen tragen neben der Mikrostruktur des Additivs

entscheidend zum Aufbau der Fließgrenze bei.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen, dass grundsätzlich beide möglichen Strategien zur Stabilisierung der Suspension führen. Wie der FV bewiesen hat, kann auch eine Erhöhung des effektiven Volumenbruchs der Kristalle zur Verbesserung des Sedimentationsverhaltens beitragen. Für die zukünftige Entwicklung bietet sich eine Kombination mehrerer Methoden an.

## 8.2 Summary

The subject of this work are the low temperature properties of commercial Diesel fuels. Diesel consists in parts of long chain n-alkanes of different chain length. These paraffins precipitate at cold weather conditions forming large platelet crystals. The temperature at which crystals are to be recognized for the first time is called the Cloud Point (CP). In commercial oils it is to be found between  $+5$  and  $-10$  °C. The investigation of the crystals by means of X-ray diffraction results in a uniform crystal structure, i.e. the different chain lengths are unified in one unit cell. The determination of the average chain length of the crystals by means of DSC, X-ray diffraction and GC-MS analysis yields 22 C-atoms.

A few degrees below the CP the wax crystals are large enough to build up a three-dimensional network which gelifies the oil. The yield stress of this structure is about 90 Pa, so the oil loses its ability to flow under gravity. In order to prevent this, flow improvers (FV) has been added to Diesel fuels for decades of years. They contain copolymers with structural components both similar to and unlike paraffins. The molecular mechanism of the FV is discussed inconsistently in the literature. Therefore the aim of the first experimental part of this work is the investigation of this mechanism. Since the FV prevents the gelation of the oil, a cocrystallisation with the paraffins is to be assumed in which the paraffinic chains of the additive are involved. Rheological measurements lead to the assumption that the non-paraffinic parts of the FV cover the surface of the wax crystal like a shell. Although the FV increases the effective volume fraction of the particles, one observes the sedimentation of the crystals. The phase separation of the suspension leads to several practical problems and must be prevented. A stable dispersion is the aim of this work which is systematically pursued on the basis of theoretical considerations.

The theory of sedimentation offers two possible strategies for the stabilization of a dispersion, the reduction of the particle size and the gelation of the liquid phase.

For a stable dispersion the crystal growth must be limited to the colloidal range. The application of a yield stress which should be in the range of 100 mPa is an efficient alternative.

In order to reduce the particle size the number of the particles has to be increased at constant volume fraction. For the present problem two methods proved as practicable. Some of the investigated additives crystallize above the CP from an originally isotropic solution forming small particles which don't exhibit any sedimentation. The common chemical structure of these additives is a long chain secondary amine such as Dioctadecylamin (DOA). It turns out according to DSC measurements that the particles operate as nuclei for the crystallization of the paraffins. A DOA concentration of 0.6–0.8 g/l is sufficient in order to stabilize the suspension for several days.

The second method to increase the number of nuclei affects directly the nucleation of the wax crystals. The increase of the interfacial tension of the nucleus leads to a further supercooling of the solution and to a larger number of nuclei. There are substances in the series of commercial dispersants which polarize the crystal surface and thus increase the interfacial tension. Investigations by means of microscopy prove a distinct change of the crystal habit.

Despite of the successful influence on the crystal growth the shift of the particle size into the colloidal range seems not to be possible. The gelation of the oil phase proves to be an efficient alternative in order to prevent the crystals from sedimentation. Some low-molecular compounds point out that diesel fuel can be gelified. The sol-gel transition of these systems depends on the chemical structure of the organogelator as well as the concentration of the compound. A concentration which turns out to stabilize the dispersion is often characterised by a high gelling temperature. To that extent these systems are less attractive for application.

The use of triblockcopolymers as organogelators offers more potential for practical application. The commercial blockcopolymer *Kraton G1650*<sup>®</sup> leads to stable dispersions at a concentration of 0.2 g/l. DSC measurements show that there are interactions of the paraffins in solution with the paraffinic middle block of the polymer. In addition to the microstructure of the polymer these interactions contribute to the build-up of the yield stress.

The results of the present work prove that in principle the stabilization of the suspension can be done by one of the two possible strategies. As the FV pointed out the increase of the effective volume fraction of the crystals can be an additional way to improve the dispersion. Concerning the further development of dispersants, a combination of several methods is likely to be examined.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Radlinski, L. Barré, D. Espinat. *J. Mol. Struct.*, **383**, (1996) 51–56.
- [2] N. Feldmann, S. Ilnyckyj (Exxon Res. and Eng. Co.). Additives for fuels. Ger. Offen. DE 2519 577 (1976)
- [3] K. Lewtas, E. Lehmann, R. Kerwood, K. Bartz, J. Bland, D. Gillingham, J.E. Maddox (Exxon Chemical Ltd.). Middle distillate compositions with reduced wax crystal size. Eur. Pat. Appl. EP 0261 958 (1987)
- [4] K. Lewtas (Exxon Chemical Ltd.). Improved fuel additives. Eur. Pat. Appl. EP 0261 959 (1987)
- [5] K. Lewtas, E. Lehmann, R. Tack, A. Rossi (Exxon Chemical Ltd.). Chemical compositions and use as fuel additives. Eur. Pat. Appl. EP 0261 957 (1987)
- [6] D. Wagnitz. *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., VCH Weinheim, **Bd. 12**, (1976) 569–595
- [7] G. Dralle-Voss, K. Oppenländer, K. Barthold, B. Wenderoth, W. Kasel (BASF AG). Erdölmitteldestillatzusammensetzungen. Ger. Offen. DE 4237 662 (1994)
- [8] G. Dralle-Voss, K. Oppenländer, K. Barthold, B. Wenderoth, W. Kasel (BASF AG). Umsetzungsprodukte von Aminoalkylencarbonsäuren. Ger. Offen. DE 4324 394 (1995)
- [9] Y. Faure, J. Létoffé, P. Claudy, G. Dessalces, F. Eydoux, D. Vassilakis. *Fuel*, **79**, (2000) 479–486
- [10] J. Coutinho, C. Dauphin, J. Daridon. *Fuel*, **79**, (2000) 607–616
- [11] G.K. Goldman (Nuritech L.L.C.). Liquefaction and dispersion of paraffin waxes, asphaltenes and coke in oil. PCT Int. Appl. WO 0071 619 (2000)
- [12] A. Ecker. *Erdöl Erdgas Kohle*, **110**(9), (1994) 371–374
- [13] A. Heraud, B. Poulligny. *J. Colloid Interface Sci.*, **153**(2), (1992) 378–391.

- [14] F. Bosselet, J. Létoffé, P. Claudy, S. Esson, P. Valentin. *Thermochim. Acta*, **70**, (1983) 7–18.
- [15] P. Bennema, X. Liu, K. Lewtas, R. Tack, J. Rijpkema, K. Roberts. *J. Cryst. Growth*, **121**, (1992) 679–696.
- [16] S. Reddy. *Fuel*, **65**, (1986) 1647–1652
- [17] M. Krull (Clariant GmbH, Oberhausen). pers  nliche Mitteilungen
- [18] K. Lewtas, R. Tack, D. Beiny, J. Mullin. *Adv. Ind. Cryst.*, S. 166–179.
- [19] G. Schriver, A. Patil, K. Lewtas, D. Martella. In *Crystal growth of organic materials* (Hg. A.S. Myerson, D.A. Green, P. Meenan), S. 151–156. American Chemical Society, Washington DC, 1996
- [20] F. Pass, C. Csoklich, K. Wastl. *7th World Petrol. Congr. Proc.*, **8**, (1968) 129–139
- [21] R. Webber. *J. Rheol.*, **43**(4), (1999) 911–931.
- [22] C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi, J. Prausnitz. *AIChE J.*, **42**(1), (1996) 239–249.
- [23] P. van Hoof, W. van Enckevort, M. Schoutsen, P. Bennema, X. Liu. *J. Cryst. Growth*, **183**, (1998) 641–652.
- [24] J. Coutinho, E. Stenby. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, (1996) 918–925.
- [25] S. Baczek, W. Chamberlin. *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **11**, (1987) 21–30.
- [26] C. Dauphin, J. Daridon, J. Coutinho, P. Bayl  re, M. Potin-Gautier. *Fluid Phase Equilib.*, **161**, (1999) 135–151.
- [27] B. Davies, K. Lewtas, A. Lombardi (Exxon Chemical Patents Inc.). Oil additives and compositions. Eur. Pat. Appl. EP 0665 873 (1995)
- [28] K. Lewtas (Exxon Chemical Patents Inc.). Additive für Treib- oder Brennstoff  le auf Basis von Erdöldestillaten. Ger. Offen. DE 3634 082 (1988)
- [29] W. D  rmer. *Erdöl Erdgas Kohle*, **115**, (1999) 128–132
- [30] G. Brown, G. Gaskill. *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, **43**(5), (1990) 196–204.
- [31] J. Hipeaux, M. Born, J. Durand, P. Claudy, J. Létoffé. *Thermochim. Acta*, **348**, (2000) 147–159
- [32] M. Kok, J. Létoffé, P. Claudy, D. Martin, M. Garcin, J. Volle. *Fuel*, **75**(7), (1996) 787–790

- [33] J. Spates, S. Martin, A. Mansure, J. Germer. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **40**, (1995) 492–496.
- [34] S. Srivastava, A. Saxena, R. Tandon, V. Shekher. *Fuel*, **76**(7), (1997) 625–630
- [35] P. van Hoof, M. Schoutsen, P. Bennema. *J. Cryst. Growth*, **192**, (1998) 307–317.
- [36] J. Coutinho, V. Ruffier-Méray. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, (1997) 4977–4983.
- [37] J. Coutinho. *Energy Fuels*, **14**, (2000) 625–631
- [38] E. Provost, V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand. *J. Chem. Eng. Data*, **43**(5), (1998) 745–749.
- [39] E. Flöter, B. Hollanders, T. de Loos, J. de Swaan Arons. *J. Chem. Eng. Data*, **42**, (1997) 562–565.
- [40] P. Claudy, J. Létoffé, B. Chagué, J. Orrit. *Fuel*, **67**, (1988) 58–61
- [41] J. Isasi, J. Haigh, J. Graham, L. Mandelkern, R. Alamo. *Polymer*, **41**, (2000) 8813–8823
- [42] S. Craig, G. Hastie, K. Roberts, A. Gerson, J. Sherwood, R. Tack. *J. Mater. Chem.*, **8**(4), (1998) 859–869
- [43] M. Dirand, V. Chevallier, E. Provost, M. Bouroukba, D. Petitjean. *Fuel*, **77**(12), (1998) 1253–1260
- [44] T. Yamamoto, K. Nozaki. *Polymer*, **35**(15), (1994) 3340–3342
- [45] E. Provost, D. Balesdent, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand, V. Ruffier-Méray. *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, (1999) 1135–1150.
- [46] J. Coutinho. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, (1998) 4870–4875.
- [47] A. Gerson, S. Nyburg, A. M. Aleer. *J. Appl. Cryst.*, **32**, (1999) 296–299
- [48] H. Kraack, M. Deutsch, E. Sirota. *Macromolecules*, **33**, (2000) 6174–6184
- [49] J. Pauly, C. Dauphin, J. Daridon. *Fluid Phase Equilib.*, **149**, (1998) 191–207.
- [50] P. Ghogomu, J. Dellacherie, D. Balesdent. *J. Chem. Thermodyn.*, **21**, (1989) 925–934.
- [51] P. Ghogomu, L. Schuffenecker, J. Dellacherie, M. Dirand, D. Balesdent. *Thermochim. Acta*, **294**, (1997) 147–155.
- [52] P. Ghogomu, M. Bouroukba, J. Dellacherie, D. Balesdent, M. Dirand. *Thermochim. Acta*, **302**, (1997) 159–164.

- [53] G. Holder, D. Macauley. *Polym. Int.*, **28**(1), (1992) 47–53.
- [54] J. Létoffé, P. Claudy, M. Kok, M. Garcin, J. Volle. *Fuel*, **74**(6), (1995) 810–817
- [55] S. Ilnyckyj, C.O. Cole (Exxon Res. and Eng. Co.). Middle distillate compositions with improved filterability and process therefor. US Pat. Appl. US 3961 916 (1976)
- [56] M. Krull, M. Feustel (Hoechst AG). Eur. Pat. Appl. EP 0606 055 (1994)
- [57] W. Leube, M. Monkenbusch, D. Schneiders, D. Richter, D. Adamson, L. Fetters, P. Dounis, R. Lovegrove. *Energy Fuels*, **14**, (2000) 419–430
- [58] K. Lewtas, K. Bartz, E. Lehmann, J. Bland, R. Kerwood, D. Gillingham, J.E. Maddox (Exxon Chemical Patents Inc.). Treib- oder Brennstofföl auf Basis von Erdöldestillaten. Ger Offen. DE 3634 081 (1988)
- [59] W. Payer. *Angew. Makromol. Chem.*, **155**, (1987) 117–126.
- [60] R. Gelius, O. Heimann, R. Grünberg, I. Krauss, R. Skorny. *J. Prakt. Chem.*, **318**(1), (1976) 96–104.
- [61] P. Claudy, J. Létoffé, B. Neff, B. Damin. *Fuel*, **65**, (1986) 861–864.
- [62] Messung rheologischer Eigenschaften. Techn. Ber. Bulletin T990d-7806, Contraves AG, Zürich (1978)
- [63] K. Redlich. Diplomarbeit, Universität Bayreuth (1997)
- [64] W. H. E. Res., E. Co.). Middle distillate petroleum oils containing cold flow improving additives. US Pat. Appl. US 3955 940 (1976)
- [65] *Römpp Chemie-Lexikon*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1991, 9. Aufl.
- [66] P. Ghogomu, M. Bouroukba, J. Dellacherie, D. Balesdent, M. Dirand. *Thermochim. Acta*, **306**, (1997) 69–71.
- [67] K. Sangwal. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **32**, (1996) 3–43
- [68] K. Sangwal. *J. Cryst. Growth*, **203**, (1999) 197–212.
- [69] N. Kubota, J. Mullin. *J. Cryst. Growth*, **152**, (1995) 203–208.
- [70] A. Myerson. *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002, 2. Aufl.
- [71] M. Löffelmann, A. Mersmann. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, (2002) 4301–4310.

- [72] K. Parsieglä, J. Katz. *J. Cryst. Growth*, **200**, (1999) 213–226.
- [73] R. Grimbergen, P. van Hoof, H. Meekes, P. Bennema. *J. Cryst. Growth*, **191**, (1998) 846–860.
- [74] J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich. *J. Chem. Phys.*, **75**(3), (1981) 1523–1529.
- [75] E. Sirota, H. K. jr., D. Singer, H. Shao. *J. Chem. Phys.*, **98**(7), (1993) 5809–5824.
- [76] E. Sirota, H. K. jr., H. Shao, D. Singer. *J. Phys. Chem.*, **99**, (1995) 798–804.
- [77] D. Abdallah, S. Sirchio, R. Weiss. *Langmuir*, **16**(20), (2000) 7558–7561
- [78] K. Nozaki, N. Higashitani, T. Yamamoto, T. Hara. *J. Chem. Phys.*, **103**(13), (1995) 5762–5766.
- [79] F. Rajabalee, V. Métivaud, D. Mondieig, Y. Haget, M. Cuevas-Diarte. *J. Mater. Res.*, **14**(6), (1999) 2644–2654.
- [80] P. van Hoof, R. Grimbergen, H. Meekes, W. van Enckevort, P. Bennema. *J. Cryst. Growth*, **191**, (1998) 861–872.
- [81] L. Li, D. Lechuga-Ballesteros, B. Szkudlarek, N. Rodríguez-Hornedo. *J. Colloid Interface Sci.*, **168**, (1994) 8–14.
- [82] G. Strobl. *Eur. Phys. J. E*, **3**, (2000) 165–183.
- [83] S. Craig, G. Hastie, K. Roberts, J. Sherwood. *J. Mater. Chem.*, **4**(6), (1994) 977–981.
- [84] S. Craig, G. Hastie, K. Roberts, J. Sherwood, R. Tack, R. Cernik. *J. Mater. Chem.*, **9**(10), (1999) 2385–2392.
- [85] A. Gerson, K. Roberts, J. Sherwood. *Acta Cryst.*, **B47**, (1991) 280–284
- [86] J. Ervin, S. Zabarnick, E. Binns, G. Dieterle, D. Davis. *Energy Fuels*, **13**, (1999) 1246–1251
- [87] A. Taggert, F. Voogt, G. Clydesdale, K. Roberts. *Langmuir*, **12**, (1996) 5722–5728
- [88] A. Schaerer, C. Busso, A. Smith, L. Skinner. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(7), (1955) 2017–2018.
- [89] J. Retief, D. Engel, E. Boonstra. *J. Appl. Cryst.*, **18**, (1985) 150–155.
- [90] Y. Jin, B. Wunderlich. *J. Phys. Chem.*, **95**, (1991) 9000–9007.
- [91] H. Kraack, E. Sirota, M. Deutsch. *J. Chem. Phys.*, **112**(15), (2000) 6873–6885.

- [92] E. Sirota. *J. Chem. Phys.*, **112**(1), (2000) 492–500.
- [93] J. Retief, D. Engel, E. Boonstra. *J. Appl. Cryst.*, **18**, (1985) 156–158.
- [94] A. Smith. *J. Chem. Phys.*, **21**(12), (1953) 2229–2231.
- [95] A. Gerson, S. Nyburg. *Acta Cryst. B*, **50**, (1994) 252–256.
- [96] H. Faust. *Thermochim. Acta*, **26**, (1978) 383–398.
- [97] E. Sirota, A. Herhold. *Polymer*, **41**, (2000) 8781–8789
- [98] E. Sirota, D. Singer. *J. Chem. Phys.*, **101**(12), (1994) 10873–10882.
- [99] A. Herhold, H. K. jr., E. Sirota. *J. Chem. Phys.*, **116**(20), (2002) 9036–9050.
- [100] E. Sirota. *Langmuir*, **14**, (1998) 3133–3136
- [101] J. van Miltenburg, H. Oonk, V. Metivaud. *J. Chem. Eng. Data*, **44**, (1999) 715–720.
- [102] V. Métivaud, F. Rajabalee, D. Mondieig, Y. Haget, M. Cuevas-Diarte. *Chem. Mater.*, **11**, (1999) 117–122.
- [103] S. Giorgio, R. Kern. *J. Cryst. Growth*, **62**, (1983) 360–374.
- [104] S. Brois, K. Lewtas (Exxon Chemical Patents Inc.). Fuel compositions. Eur. Pat. Appl. EP 0203 693 (1986)
- [105] R. Carr, M.Y. Corpuz (Nalco Chemical Co.). Diesel fuel additive. US Pat. Appl. US 4661 120 (1987)
- [106] D. Beiny, J. Mullin, K. Lewtas. *J. Cryst. Growth*, **102**, (1990) 801–806
- [107] A. de Castro Machado, E. Lucas. *Pet. Sci. Technol.*, **17**(9/10), (1999) 1029–1041.
- [108] G. Stokes. *Trans. Camb. Phil. Soc.*, **9**, (1851) 8
- [109] T. Allen. *Particle size measurements*, Bd. 1. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht / Boston / London, 1999
- [110] J. Brady. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, (2001) 2921–2926.
- [111] K.-J. Hwang, Y.-S. Wu, W.-M. Lu. *Powder Technol.*, **87**, (1996) 161–168.
- [112] C. Bernhardt. *Particle size analysis*. Chapman & Hall, London / Weinheim, 1994.
- [113] J. Happel, H. Brenner. *Low Reynolds number hydrodynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs / New York, 1965, 2. Aufl.

- [114] R. Buscall, J. Goodwin, R. Ottewill, T. Tadros. *J. Colloid Interface Sci.*, **85**(1), (1982) 78–86.
- [115] B. Velamakanni, F. Lange. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), (1991) 166–172.
- [116] K. Streng, H. Sonntag. *Colloid Polym. Sci.*, **252**, (1974) 133–137.
- [117] G. Kynch. *Trans. Faraday Soc.*, **48**, (1952) 166–176
- [118] J. Ferguson, Z. Kemblowski. *Applied fluid rheology*. Elsevier Applied Science, London / New York, 1991
- [119] C. Huang. In *Encyclopedia of fluid mechanics*, Bd. 7, Kap. I.1, S. 3–17. Gulf Publishing Comp., Houston, 1988
- [120] K. Avramidis, R. Turian. *J. Colloid Interface Sci.*, **143**(1), (1991) 54–68.
- [121] R. Darby. In *Encyclopedia of fluid mechanics*, Bd. 5, Kap. I.2, S. 49–92. Gulf Publishing Comp., Houston, 1986
- [122] C. Chang, D. Boger, Q. Nguyen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(4), (1998) 1551–1559.
- [123] D. Doraiswamy, A. Mujumdar, I. Tsao, A. Beris, S. Danforth, A. Metzner. *J. Rheol.*, **35**(4), (1991) 647–685.
- [124] D. Cheng. *Rheol. Acta*, **25**, (1986) 542–554.
- [125] A. Borghesani. In *Encyclopedia of fluid mechanics*, Bd. 7, Kap. I.4, S. 89–132. Gulf Publishing Comp., Houston, 1988
- [126] E. Billington. *Proc. Phys. Soc.*, **76**, (1960) 127–136
- [127] W. Seitzer, P. Lovell. *Soc. Petro. Eng. J.*, **21**, (1981) 679–684
- [128] H. Freundlich. *Kolloid-Z.*, **46**, (1928) 289–299
- [129] J. Llorens, E. Rudé, C. Mans. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **100**, (1996) 252–258.
- [130] L. Utracki. *Rheology of two-phase flows*. 1987
- [131] A. Einstein. *Ann. Phys. Leipzig*, **19**, (1906) 289–306
- [132] A. Einstein. *Ann. Phys. Leipzig*, **34**, (1911) 591–592
- [133] P. Raikimäki, A. Shakib-Manesh, A. Koponen, A. Jäsberg, M. Kataja, J. Timonen. *Comput. Phys. Commun.*, **129**, (2000) 185–195.
- [134] T. Gillespie. *J. Colloid Interface Sci.*, **94**(1), (1983) 166–173.

- [135] H. Happel. *J. Appl. Phys.*, **28**, (1957) 1286
- [136] D. Thomas. *J. Colloid Sci.*, **20**, (1965) 267–277
- [137] G. Batchelor, J. Green. *J. Fluid Mech.*, **56**, (1972) 401
- [138] D. Peiffer, R. Lundberg. *Colloid Polym. Sci.*, **263**, (1985) 173–180.
- [139] J. Brady, L. Durlofsky. *Phys. Fluids*, **31**(4), (1988) 717–727.
- [140] D. Foss, J. Brady. *J. Fluid Mech.*, **407**, (2000) 167–200.
- [141] V. Vand. *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, (1948) 277–299
- [142] A. Philipse. *Langmuir*, **12**, (1996) 1127–1133
- [143] H. Eilers. *Kolloid-Z.*, **97**(3), (1941) 313–321
- [144] N. Frankel, A. Acrivos. *Chem. Eng. Sci.*, **22**, (1967) 847–853
- [145] I. Krieger, T. Dougherty. *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, (1959) 137–152
- [146] I. Krieger. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, (1972) 111–136
- [147] D. Leighton, A. Acrivos. *J. Fluid Mech.*, **81**, (1987) 415–439
- [148] T. Kitano, T. Kataoka, T. Shirota. *Rheol. Acta*, **20**, (1981) 207–209.
- [149] S. Maron, P. Pierce. *J. Colloid Sci.*, **11**, (1956) 80–95
- [150] A. Metzner. *J. Rheol.*, **29**, (1985) 739–775.
- [151] S. Tsai, D. Botts, J. Plouff. *J. Rheol.*, **36**(7), (1992) 1291–1305.
- [152] H. White, S. Walton. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **20**, (1937) 155–166
- [153] C. Scott. *Nature*, **188**, (1960) 908
- [154] R. Rutgers. *Rheol. Acta*, **2**, (1962) 202–205.
- [155] D. Lee. *J. Paint Technol.*, **42**, (1970) 579
- [156] A. Yu, N. Standish. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, (1993) 2179–2182.
- [157] A. Hoffmann, H. Finkers. *Powder Technol.*, **82**, (1995) 197–203.
- [158] A. Luciani, Y. Leterrier, J.-A. Manson. *Rheol. Acta*, **38**, (1999) 437–442.
- [159] D. Thies-Weesie, A. Philipse, S. Kluijtmans. *J. Colloid Interface Sci.*, **174**, (1995) 211–223.



- [160] B. Buchalter, R. Bradley. *Europhys. Lett.*, **26**(3), (1994) 159–164.
- [161] F. Pignon, A. Magnin, J.-M. Piau. *J. Rheol.*, **40**(4), (1996) 573–587.
- [162] A. Yu, N. Standish, A. McLean. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), (1993) 2813–2816.
- [163] R. Zou, A. Yu. *Powder Technol.*, **88**, (1996) 71–79.
- [164] W.-M. Lu, K.-L. Tung, C.-H. Pan, K.-J. Hwang. *Sep. Sci. Technol.*, **33**(12), (1998) 1723–1746.
- [165] A. Yu, R. Zou, N. Standish. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), (1992) 2765–2772.
- [166] A. Yu, N. Standish. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, (1991) 1372–1385.
- [167] F. Tiller, Z. Khatib. *J. Colloid Interface Sci.*, **100**(1), (1984) 55–67.
- [168] X. Liu, P. van Hoof, P. Bennema. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1), (1993) 109–112.
- [169] R. Mohan, A. Myerson. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, (2002) 4277–4285.
- [170] R. Davey, K. Allen, N. Blagden, W. Cross, H. Lieberman, M. Quayle, S. Righini, L. Seton, G. Tiddy. *Cryst. Eng. Comm.*, **4**(47), (2002) 257–264.
- [171] X. Liu. *J. Chem. Phys.*, **111**(4), (1999) 1628–1635.
- [172] W. Wu, G. Nancollas. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, (1999) 229–279.
- [173] M. Kind. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, (2002) 4287–4293.
- [174] A. Mersmann, B. Braun, M. Löffelmann. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, (2002) 4267–4275.
- [175] I. Weissbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz. *Acta Cryst. B*, **51**, (1995) 115–148.
- [176] D. Richter, D. Schneiders, M. Monkenbusch, L. Willner, L. Fetters, J. Huang, M. Lin, K. Mortensen, B. Farago. *Macromolecules*, **30**, (1997) 1053–1068.
- [177] M. Muthukumar, P. Welch. *Polymer*, **41**, (2000) 8833–8837.
- [178] G. Reiter, G. Castelein, P. Hoerner, G. Riess, A. Blumen, J.-U. Sommer. *Phys. Rev. Lett.*, **83**(19), (1999) 3844–3847.
- [179] G. Reiter, J.-U. Sommer. *J. Chem. Phys.*, **112**(9), (2000) 4376–4383.
- [180] J.-U. Sommer, G. Reiter. *J. Chem. Phys.*, **112**(9), (2000) 4384–4393.
- [181] M. Monkenbusch, D. Schneiders, D. Richter, L. Willner, W. Leube, L. Fetters, J. Huang, M. Lin. *Physica B*, **276–278**, (2000) 941–943.

- [182] D. Buzza, T. M. Leish. *J. Phys. II*, **7**, (1997) 1379–1392.
- [183] Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, **113**(21), (2000) 9722–9726.
- [184] Z. Funke, C. Schwinger, R. Adhikari, J. Kressler. *Macromol. Mater. Eng.*, **286**(12), (2001) 744–751.
- [185] V. Zimmer, H.-P. Braun (Roche Diagnostics GmbH). Modifikation von Oberflächen zur Steigerung der Oberflächenspannung. Ger. Offen. DE 19 753 848 A1 (1999)
- [186] S. Ilnyckyj (Exxon Res. and Eng. Co.). Polymer combinations useful in distillate hydrocarbon oils to improve cold flow properties. US Pat. Appl. US 4058 371 (1977)
- [187] M. Öner, J. Norwig, W. Meyer, G. Wegner. *Chem. Mater.*, **10**, (1998) 460–463.
- [188] P. Terech, R. Weiss. *Chem. Rev.*, **97**(8), (1997) 3133–3159.
- [189] M. George, R. Weiss. *Langmuir*, **18**(19), (2002) 7124–7135
- [190] P. Terech. *Specialist Surfactants*, S. 208–268
- [191] P. Terech, J. Allegraud, C. Garner. *Langmuir*, **14**, (1998) 3991–3998
- [192] R. Wang, C. Geiger, L. Chen, B. Swanson, D. Whitten. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000) 2399–2400.
- [193] H. Willemen, T. Vermonden, A. Marcelis, E. Sudhölter. *Eur. J. Org. Chem.*, **12**, (2001) 2329–2335.
- [194] J. Brinksma, B. Feringa, R. Kellogg, R. Vreeker, J. van Esch. *Langmuir*, **16**, (2000) 9249–9255
- [195] L. Lu, T. Cocker, R. Bachmann, R. Weiss. *Langmuir*, **16**(1), (2000) 20–34
- [196] K. Hanabusa, H. Kobayashi, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai. *Colloid Polym. Sci.*, **276**(3), (1998) 252–259.
- [197] S. Malik, S. Maji, A. Banerjee, A. Nandi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**(6), (2002) 1177–1186.
- [198] P. Terech. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, (1991) 490–500.
- [199] P. Terech. *Ber. Bunsenges.*, **102**(11), (1998) 1630–1643.

- [200] K. Murata, M. Aoki, T. Suzuki, T. Harada, H. Kawabata, T. Komori, F. Ohseto, K. Ueda, S. Shinkai. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994) 6664–6676.
- [201] K. Tomioka, T. Sumiyoshi, S. Narui, Y. Nagaoka, A. Iida, Y. Miwa, T. Taga, M. Nakano, T. Handa. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001) 11817–11818.
- [202] R. Spontak, N. Patel. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **5**, (2000) 334–341.
- [203] D. Abdallah, L. Lu, R. Weiss. *Chem. Mater.*, **11**(10), (1999) 2907–2911.
- [204] L. Lu, R. Weiss. *Chem. Commun.*, S. 2029–2030.
- [205] P. Terech. *J. Phys. II*, **2**, (1992) 2181–2195.
- [206] P. Terech, V. Rodriguez, J. Barnes, G. M. Kenna. *Langmuir*, **10**, (1994) 3406–3418
- [207] A. Thierry, C. Straupé, B. Lotz, J. Wittmann. *Polym. Commun.*, **31**, (1990) 299–301.
- [208] P. Alexandridis, R. Spontak. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**(2), (1999) 130–139.
- [209] R. Kleppinger, N. Mischenko, E. Theunissen, H. Reynaers, M. Koch, K. Almdal, K. Mortensen. *Macromolecules*, **30**, (1997) 7012–7014
- [210] R. Kleppinger, N. Mischenko, H. Reynaers, M. Koch. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **37**, (1999) 1833–1840.
- [211] R. Kleppinger, K. Reynders, N. Mischenko, N. Overbergh, M. Koch, K. Mortensen, H. Reynaers. *Macromolecules*, **30**, (1997) 7008–7011
- [212] J. Quintana, M. Jáñez, I. Katime. *Langmuir*, **13**, (1997) 2640–2646
- [213] J. Laurer, R. Bukovnik, R. Spontak. *Macromolecules*, **29**, (1996) 5760–5762
- [214] J. Laurer, J. Mulling, S. Khan, R. Spontak, R. Bukovnik. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **36**, (1998) 2379–2391.
- [215] J. Laurer, J. Mulling, S. Khan, R. Spontak, J. Lin, R. Bukovnik. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **36**, (1998) 2513–2523.
- [216] J. Quintana, E. Díaz, I. Katime. *Polymer*, **39**(14), (1998) 3029–3034
- [217] E. Hollinderbäumer, W. Mez. *Chem. Ing. Tech.*, **66**(11), (1994) 1515–1518.
- [218] M. Krull, M. Feustel, W. Reimann, U. Tepper (Clariant GmbH). Eur. Pat. Appl. EP 0857 776 B1 (1998)
- [219] R. Darby. *J. Rheol.*, **29**(4), (1985) 369–378.

- [220] B. Klein, J. Laskowski, S. Partridge. *J. Rheol.*, **39**(5), (1995) 827–840.
- [221] W. Wolthers, D. van den Ende, M. Duits, J. Mellema. *J. Rheol.*, **40**(1), (1996) 55–67.
- [222] R. Davis. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **43**, (1993) 17–50.
- [223] L. Mondy, H. Brenner, S. Altobelli, J. Abbott, A. Graham. *J. Rheol.*, **38**(2), (1994) 444–452.
- [224] D.-H. Cheng. *Nature*, **216**, (1967) 1099–1100
- [225] Z. Kemblowski, J. Petera. *Rheol. Acta*, **18**, (1979) 702–710.
- [226] F. Bosselet, J. Létoffé, P. Claudy, P. Valentin. *Thermochim. Acta*, **70**, (1983) 19–34.
- [227] F. Noel. *J. Inst. Pet.*, **57**(558), (1971) 354–358.
- [228] H. Burrows, M. Miguel, A. Varela, R. Becker. *Thermochim. Acta*, **279**, (1996) 77–82.
- [229] J. Létoffé, P. Claudy, M. Garcin, J. Volle. *Fuel*, **74**(1), (1995) 92–95

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich anderweitig mit oder ohne Erfolg nicht versucht habe, diese Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Klaus Redl'. The signature is fluid and cursive, with a long horizontal stroke extending to the right.

Bayreuth, 14.06.2003